



**Manuel Francisco Pereira  
Varela e Palma Calhau**

*Mestrado em Energia e Bioenergia*

**Principais biocombustíveis e combustíveis  
fósseis, com breve abordagem ao  
Projecto de Conversão da Refinaria de  
Sines do ponto de vista da Higiene e  
Segurança**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Energia e Bioenergia

Orientadora: Benilde Mendes, Professora Doutora, FCT

Presidente: Doutora Benilde Simões Mendes  
Vogal: Doutor Nuno Carlos Lapa dos Santos Nunes  
Vogal: Mestre Rui Pedro Fernandes Barbosa

**Setembro 2011**



**Título:** Principais biocombustíveis e combustíveis fósseis, com breve abordagem ao Projecto de Conversão da Refinaria de Sines do ponto de vista da Higiene e Segurança.

**Autor:** Manuel Francisco Pereira Varela e Palma Calhau

**Copyright** © A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.



## **Agradecimentos**

À Professora Doutora Benilde Mendes, pela orientação deste trabalho. Por todos os comentários e disponibilidade permanentes durante o desenvolvimento da parte escrita. Pela partilha de conhecimento, paciência e apoio durante o desenvolvimento deste trabalho, essenciais para a sua conclusão.

Ao Professor Doutor Nuno Lapa, pelo apoio, disponibilidade, compreensão demonstrado durante o período em que decorreu o Mestrado. Aos restantes Professores que também estiveram, de uma maneira ou de outra, envolvidos nesta caminhada.

À minha família pelo encorajamento e suporte contínuo, e também aos meus restantes colegas e amigos de Mestrado.



## **Sumário**

Esta dissertação tem como principal motivo abordar dois temas que nos dias de hoje têm a maior importância e que têm uma relação estreita. Primeiramente é feita uma caracterização dos principais combustíveis fósseis e biocombustíveis, e descrita a forma como são produzidos, as vantagens energéticas e os principais efeitos da sua utilização.

A necessidade de satisfazer os consumos nacionais de gasóleo, introduz o segundo tema que aborda o Projecto de Conversão da Refinaria de Sines do ponto de vista da higiene e segurança. É feita uma descrição das principais responsabilidades dos técnicos de segurança, das principais acções preventivas, e protecções colectivas e individuais utilizadas.

A utilização dos biocombustíveis revela-se bastante vantajoso quando comparado com os combustíveis fósseis, pois verifica-se uma redução significativa da emissão total de gases e partículas e um aumento do balanço energético.

A proactividade e atitude preventiva são características fundamentais na execução das tarefas do técnico de segurança, bem como manter uma relação de cooperação com as empresas subcontratadas e a entidade directora.

**Palavras-Chave:** Combustíveis, Biocombustíveis; Refinaria de Sines; Higiene e Segurança.





## **Abstract**

This dissertation approaches two main issues that nowadays have a capital importance and have a close relationship. First, the principal fuels and biofuels are characterized from their production method, passing through their energetic advantages until their principal use effects.

The need to satisfy the national diesel demand introduces the second main theme, The Sines Refinery Conversion Project, where the principals responsibilities of a Health and Safety Supervisor are described, including the main prevention actions and the personal and collective protections used in the project.

The gases emissions and the energetic balance improvement, regarding the environmental and energetic point of view, revealed that the biofuel utilization is an advantages when compared to the fossil fuel application.

Proactivity and preventive attitude shows to be fundamental features for the safety technician role, besides the close relationship with the subcontractors and director entity.

**Key-words:** Fuels, Biofuels; Refinaria de Sines; Health and Safety Supervision.



## Índice

<b>1 Enquadramento e Objectivo.....</b>	<b>1</b>
<b>2 Combustíveis.....</b>	<b>3</b>
2.1 Recursos e Reservas.....	3
2.2 Tipos de Combustíveis fósseis .....	5
2.2.1 Petróleo .....	6
2.2.2 Carvão .....	9
2.2.3 Gás Natural.....	11
2.3 Consumo de energia em Portugal .....	13
2.4 Poluição atmosférica.....	15
2.4.1 Óxidos de Azoto (NO <sub>x</sub> ) .....	15
2.4.2 Dióxido de Carbono (CO <sub>2</sub> ).....	16
2.4.3 Metano .....	16
2.4.4 Monóxido de Carbono (CO) .....	16
2.4.5 Óxidos de Enxofre (SO <sub>2</sub> , SO <sub>3</sub> ).....	17
2.4.6 Partículas .....	18
2.4.7 Compostos Orgânicos Voláteis (COV's) .....	18
2.4.8 Compostos halogenados, Dioxinas e Furanos.....	18
2.4.9 Metais pesados.....	19
2.5 Controlo das Emissões .....	20
2.5.1 Motores de combustão interna .....	20
2.5.2 Centrais Termoeléctricas.....	22
2.6 Biocombustíveis .....	24
2.6.1 Bioetanol.....	24
2.6.1.1 Produção .....	25
2.6.1.2 Balanço Energético .....	29
2.6.1.3 Emissões e Sustentabilidade .....	31
2.6.2 Biodiesel .....	32
2.6.2.1 Produção .....	34
2.6.2.2 Balanço Energético .....	38
2.6.2.3 Emissões e Sustentabilidade .....	39
2.6.3 BtL (Biomass to Liquid) .....	40
2.6.3.1 Produção .....	41
2.6.3.2 Propriedades e Emissões .....	43
<b>3 Galp e a Refinaria de Sines .....</b>	<b>45</b>
3.1 Conversão da Refinaria de Sines – Construção da Fábrica III .....	51
<b>4 Higiene e Segurança no Projecto de Conversão de Refinaria de Sines. ....</b>	<b>53</b>
4.1 Objectivos .....	55
4.2 Funções e responsabilidades dos Técnicos de Segurança .....	55

4.3 Obrigações e Proibições do Projecto.....	57
4.3.1 Requisitos Documentais de Acesso de Empresas e trabalhadores. ....	59
4.4 Protecções Colectivas e Individuais .....	62
4.4.1 Protecções Colectivas .....	62
4.4.2 Protecções Individuais.....	66
4.5 Acções Preventivas .....	68
4.5.1 Reuniões de Segurança na Obra .....	68
4.5.1.1 Reuniões de Segurança de Obra.....	68
4.5.1.2 Reunião de Acolhimento .....	68
4.5.1.3 Reuniões Diárias e Semanais de Segurança .....	69
4.5.1.4 Reuniões Diárias dos Técnicos de Segurança da Entidade Directora e das Entidades Executantes.....	69
4.5.2 Serviço de Técnico de Segurança e Saúde .....	69
4.5.3 Autorizações de Trabalho.....	70
4.5.4 Formação e Informação .....	70
4.5.5 Manuseamento de Produtos Químicos .....	71
4.6 Organização para a Emergência .....	72
4.6.1 Sistema de Emergência, Medidas de Socorro e Evacuação .....	72
4.6.2 Comunicações com os serviços de emergências. ....	73
4.6.3 Actuação em caso de Incêndio, Derrame ou Fuga .....	73
4.7 Política sobre Álcool, Drogas e Fumo .....	74
<b>5 Conclusões .....</b>	<b>77</b>
<b>Bibliografia.....</b>	<b>79</b>

## Índice de Figuras

Figura 2.1 – Diagrama de McKelvey, (Hinrichs e Kleinbach, 2006). .....	3
Figura 2.2 – Esquema simplificado da Torre de Fraccionamento e dos produtos resultantes (Hinrichs e Kleinbach, 2006). .....	6
Figura 2.3 – Armadilha típica de petróleo, Anticlinal (Hinrichs e Kleinbach, 2006). .....	7
Figura 2.4 – Consumo total de energia final em Portugal por sector de actividade em ktep (DGEG, 2011a).....	13
Figura 2.5 – Consumo de energia primária em Portugal (DGEG, 2011a).....	14
Figura 2.6 – Produção de bioetanol a partir do amido (Rutz e Janssen, 2008). .....	28
Figura 2.7 – Processo de refinação (Adaptado de Rutz e Janssen, 2008). .....	35
Figura 2.8 – Reacção de transesterificação, com recurso ao metanol (Rutz e Janssen, 2008). .....	36
Figura 2.9 – Emissões de diferentes misturas de biodiesel (Rutz e Janssen, 2008). .....	39
Figura 2.10 – Processo simplificado de produção de BtL (Rutz e Janssen, 2008). .....	41
Figura 3.1 – Símbolo G da Galp (Galp, 2010). .....	45
Figura 3.2 – Galp Energia (Galp, 2010). .....	46
Figura 3.3 – Fábrica I, Refinaria de Sines (Galp, 2010). .....	47
Figura 3.4 – Fábrica II, Refinaria de Sines (Galp, 2010). .....	48
Figura 4.1 – Mapa da Refinaria da Galp – Sines (P.S.S.O., 2010). .....	54



## Índice de Tabelas

Tabela 2.1 – Quantidade de Reservas Provadas no Mundo (Adaptado de OPEC e BP, 2011)..	4
Tabela 2.2 – Países com as maiores reservas mundiais de petróleo e gás natural (OPEC, 2011). .....	8
Tabela 2.3 – Países com as maiores reservas provadas mundiais de carvão (BP, 2011). .....	9
Tabela 2.4 – Tipos de Carvões e respectivas percentagens de carbono e quantidades de energia (Hinrichs e Kleinbach, 2006). .....	9
Tabela 2.5 – Poder calorífico dos combustíveis e CO <sub>2</sub> libertado na sua combustão (Ramage, 1997). .....	12
Tabela 2.6 – Importações e Exportações de petróleo, carvão e gás natural no ano de 2010 (DGEG, 2011b).....	14
Tabela 2.7 – Diferentes tipos de matéria-prima para produção de Bioetanol (Rutz e Janssen, 2008). .....	25
Tabela 2.8 – Características mais importantes da Gasolina e Bioetanol (Adaptado de Rutz e Janssen, 2008; Paul e Kernitz, 2006). .....	26
Tabela 2.9 – Comparação do processo de produção de Bioetanol de diversas matérias-primas (Adaptado de Rutz e Janssen, 2008).....	27
Tabela 2.10 – Comparação dos diferentes balanços energéticos para diferentes matérias-primas (Adaptado de Rutz e Janssen, 2008).....	30
Tabela 2.11 – Diferentes matérias-primas utilizadas na obtenção de óleos para a produção de biodiesel (Adaptado de Rutz e Janssen, 2008). .....	32
Tabela 2.12 – Comparação das características do Biodiesel de diferentes proveniências com o Diesel comum (Adaptado de Rutz e Janssen, 2008).....	37
Tabela 2.13 – Balanço energético de diferentes biodieseis com o Diesel (Adaptado de Rutz e Janssen, 2008).....	38
Tabela 4.1 – Relação dos Trabalhadores por Técnico de Segurança (P.S.S.O., 2010). .....	57
Tabela 4.2 – Infracções e penalizações (P.S.S.O., 2010). .....	59





## **Lista de notações**

A.C.T. – Autoridade para as condições de Trabalho  
A.T. – Autorizações de Trabalho  
C.E. – Conformidade Europeia  
C.S.O. – Coordenação de Segurança em Obra  
C.U.F. – Companhia União Fabril  
D.O. – Dono de Obra  
E.D. – Entidade Directora  
E.E. – Entidade Executante  
E.P.I. – Equipamento de Protecção Individual  
E.S. – Entidades Subempreiteiras  
F.D.S. – Ficha de Dados de Segurança  
G.E.E – Gases com Efeito de Estufa  
H.S. – Higiene e Segurança  
M.P. - Matérias Perigosas  
P.E.I. – Plano de Emergência Interno  
P.E.S. – Procedimentos Específico de Segurança  
P.S.S.O. – Plano de Segurança e Saúde em Obra  
R.H.S – Responsável de Higiene e Segurança  
R.S. – Refinaria de Sines  
S.A. – Sociedade Anónima  
S.A.C.O.R. – Sociedade Anónima de Combustíveis e Óleos Refinados  
S.E.F. – Serviço de Estrangeiros e Fronteiras  
S.G.P.S – Sociedade Gestora de Participações Sociais  
S.O.N.A.P. – Sociedade Nacional de Petróleos  
T.R. – Técnicas Reunidas  
T.S. – Técnico de Segurança



## **1 Enquadramento e Objectivo**

Desde que os transportes e o sector energético se tornaram numa peça chave para a economia, o uso e desenvolvimento de biocombustíveis líquidos como substituto directo, dos que actualmente existem, tornou-se uma prioridade. Em termos ambientais urge encontrar substitutos que sejam capazes de reduzir as emissões de gases que provocam o efeito de estufa e diminuir os efeitos que este fenómeno eventualmente acarreta.

Contudo, com o aumento populacional registado mundialmente (oficialmente superior a 7 mil milhões de habitantes) e com a consequente necessidade energética, e apesar das vantagens ambientais e desenvolvimentos trazidos pelos biocombustíveis, continuam a ser os combustíveis fósseis os principais dinamizadores da economia energética mundial.

Em Portugal, com a necessidade de cumprir as directivas europeias, aliada à intenção de redução de importação de gásóleo e de tentar equilibrar a balança económica, a única empresa Portuguesa da indústria refinadora sentiu a necessidade de investir nas duas refinarias que detêm.

Já desde o tempo do Faraó Snefru (2575 a 2551 a.C.), quando este tomou medidas para facilitar o trabalho dos mineiros nas minas de turquesas no monte Sinai, que se conhece que o trabalho acarreta ou pode acarretar danos para a saúde ou para a integridade física dos trabalhadores (Pinto, 2009).

No ano de 2010 dos 130 acidentes mortais registados em Portugal, 47 tiveram origem em quedas em altura e 17 foram provocados por choques com objectos. O sector da construção contribuiu com 55 acidentes mortais e o distrito mais negro foi o do Porto com 23 mortes (A.C.T., 2011).

Este trabalho tem como objectivo fazer uma interligação entre os principais biocombustíveis/combustíveis fósseis, com o Projecto de Conversão da Refinaria de Sines do ponto de vista da Higiene e Segurança do Trabalho.



## 2 Combustíveis

### 2.1 Recursos e Reservas

Em todo o mundo durante o ano de 2009, segundo a Agência Internacional de Energia (IEA, 2011), 66,5% da energia consumida provêm dos combustíveis fósseis, fazendo com que no caso do petróleo a sua disponibilidade possa não passar do tempo de vida das gerações presentes devido à sua velocidade de exploração.

A dependência deste recurso por parte de muitos países, principalmente para transporte, faz com que se tornem vulneráveis a uma catástrofe económica que tenha origem no armazenamento e fornecimento deste produto.

Por vezes, existem ainda algumas dúvidas na distinção do conceito de reservas e recursos. As reservas são definidas como os recursos que são bem conhecidos, e em que a sua exploração depende dos preços de comercialização em vigor dos produtos finais e também da tecnologia disponível. Ocupam no diagrama de McKelvey (Figura 2.1), a parte superior esquerda, que está delimitada na parte de baixo pelo preço de comercialização, e na direita pela incerteza de descoberta. Os recursos totais representam a parte inferior, os que não são economicamente viáveis, e direita do gráfico onde não há certeza de existirem, (Hinrichs e Kleinbach, 2006).



Figura 2.1 – Diagrama de McKelvey, (Hinrichs e Kleinbach, 2006).

Existem ainda três conceitos diferentes de reservas, as reservas provadas, que são aquelas que se conhecem e estão localizadas, e que se consideram susceptíveis de serem economicamente exploradas com as tecnologias actualmente existentes. As reservas indicativas, são aquelas que se consideram susceptíveis de serem exploradas mas com tecnologia mais desenvolvida comparativamente com as que existem actualmente. Existem também as reservas inferidas, as que são conhecidas mas que ainda não foram medidas, (Hinrichs e Kleinbach, 2006).

Mundialmente são conhecidas as reservas provadas de petróleo e gás natural no ano de 2010 e de carvão no ano de 2009, (Tabela 2.1).

Tabela 2.1 – Quantidade de Reservas Provadas no Mundo (Adaptado de OPEC e BP, 2011).

<b>Reservas Provadas</b>	
<b>Petróleo</b>	1.467.012 milhões de barris
<b>Gás Natural</b>	192.549 bilhões de m <sup>3</sup>
<b>Carvão</b>	826001 milhões de toneladas

## **2.2 Tipos de Combustíveis fósseis**

O nome combustível fóssil, tem como origem a matéria viva, como plantas e animais, que existiram há milhões de anos, e que devido a processos de decomposição, pressão e temperatura se transformaram em algumas das fontes primárias que hoje se conhecem. O carvão, por exemplo, teve origem na acumulação de plantas que inicialmente estavam protegidos por uma camada de água e que posteriormente foram comprimidos a um décimo da sua espessura inicial. Estes podem encontrar-se a quilómetros de profundidade bem como aflorar à superfície espontaneamente. Estima-se que para formar 1 metro de carvão são necessários cerca de 20 metros de material orgânico (Hinrichs e Kleinbach, 2006).

No caso do petróleo e do gás natural, surgiram de organismos microscópicos e camadas de restos de vegetais, que foram cobertos com lamas e areias, e que sofreram reacções químicas originando os fluidos combustíveis e gases que hoje conhecemos.

As suas reservas naturais são conhecidas como sendo as que têm mais energia de volume, e no caso dos líquidos, são fáceis de armazenar e relativamente fáceis de transportar. São também conhecidos como “combustíveis nobres” devido à sua analogia com a prata, ouro e outros aquando das restrições impostas ao seu consumo (Ramage, 1997). Pois nas alturas em que existem restrições de consumo aos combustíveis fósseis estes passaram a ter o valor e importância bastante elevado devido à procura de que passam a ser alvo.

### 2.2.1 Petróleo

Segundo Hinrichs e Kleinbach (2006), o Petróleo é uma mistura de crude, gás natural em solução, compostos pesados e leves, e compostos betuminosos. É composto por misturas complexas de hidrocarbonetos com uma proporção média de hidrogénio e carbono de 7 para 1 (em massa) e que podem ter desde um a cem átomos de carbono. Podem também conter pequenas percentagens de vanádio, níquel e enxofre.

Todos os depósitos de petróleo contém gás natural, mas nem todos os depósitos de gás natural contém petróleo. Não existem dois tipos de petróleo com as mesmas características.

Até serem produzidos os produtos que habitualmente conhecemos, o petróleo tem que passar por uma série de processos de refinação (Hinrichs e Kleinbach, 2006).

A refinação é composta inicialmente pela destilação, que separa as diferentes partes do petróleo pelos seus diferentes pontos de ebulição. O petróleo é inicialmente aquecido pela base e é fraccionado à medida que passa pela torre de fraccionamento (altura aproximada de 40 metros). Os diferentes compostos condensam a temperaturas e alturas diferentes, onde são recolhidos. As fracções mais pesadas são recolhidas na base da torre, enquanto que a gasolina condensa no topo (Figura 2.2). Existem alguns gases que não condensam e por isso são adicionados ao gás natural, (Hinrichs e Kleinbach, 2006).

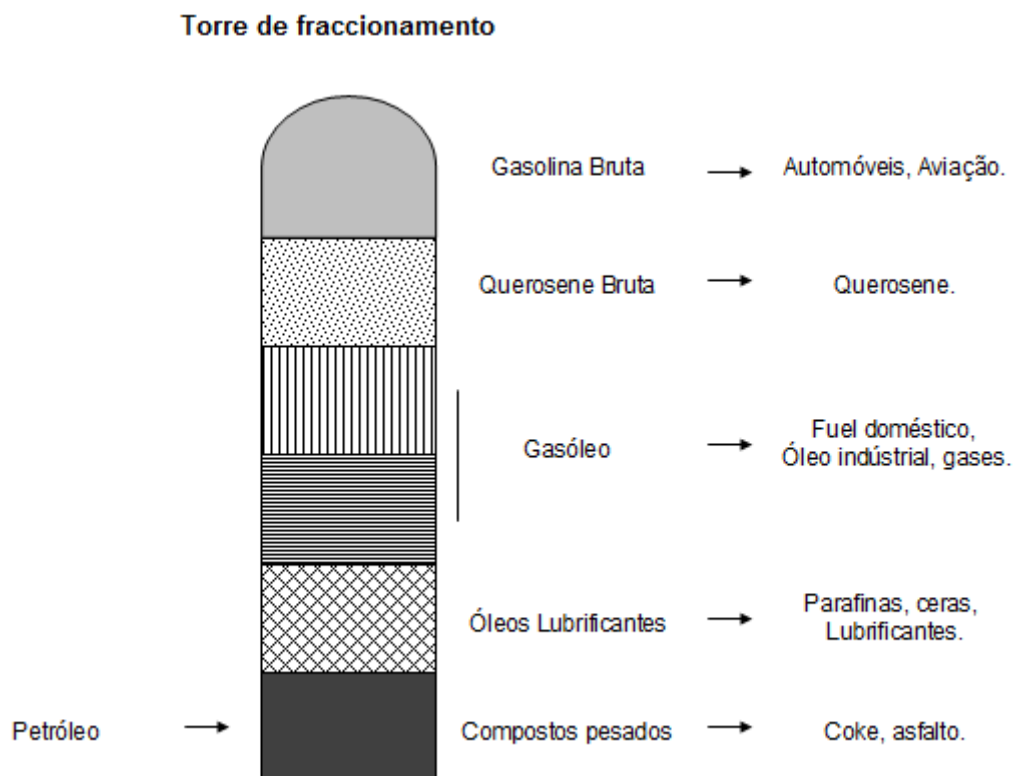


Figura 2.2 – Esquema simplificado da Torre de Fraccionamento e dos produtos resultantes (Hinrichs e Kleinbach, 2006).

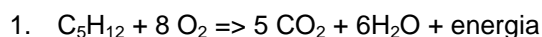


Muitos dos produtos produzidos são posteriormente tratados quimicamente e termicamente para produzir gasolina, óleo de aquecimento, *jet fuel*, diesel, parafinas e asfalto. A refinação de gasolina contribuiu com 14,5% do total de 8712 milhões de barris refinados nos países exportadores de petróleo, durante o ano de 2010 (OPEC, 2011).

A necessidade de aumentar a proporção de gasolina obtida do petróleo bruto, levou ao desenvolvimento do *cracking*, (ruptura de grandes moléculas de hidrocarbonetos em moléculas mais pequenas com o objectivo de aumentar a proporção de produtos mais leves e voláteis). Este processo pode ser térmico, em que se aumenta a temperatura e pressão, ou catalítico em que se usam catalisadores.

Para decompor os hidrocarbonetos mais pesados em moléculas mais leves, aplica-se o *reforming* (decomposição dos hidrocarbonetos leves, com separação do hidrogénio de maneira a aumentar o teor de aromáticos e o índice de octanos) e a purificação (que pretende aumentar o grau de pureza de hidrocarbonetos). Estes processos podem consumir até 5% da energia contida no petróleo à entrada da refinaria.

Como exemplo, a combustão de um hidrocarboneto como o pentano, um dos constituintes da gasolina, para produção de energia faz com que sejam libertados 220 g de CO<sub>2</sub> por 72 g de pentano consumido (Ramage, 1997).



Em 2009, das 28999 milhões de toneladas de CO<sub>2</sub> emitidas mundialmente, 36,7 % tiveram origem no petróleo (IEA, 2011).

O petróleo e o gás natural têm origem na conversão de matéria orgânica ao longo de milhões de anos, sujeita a temperaturas e pressões altas. Estes podem migrar entre as formações rochosas e depositar-se em reservatórios de arenitos, xistos e calcários. Para que o petróleo e gás se acumule e não escape é necessário que estas formações sejam impermeáveis e não porosas, de maneira a funcionarem como armadilhas.

A armadilha mais comum é a “anticlinal” e os “Domos de Sal”, formada na crosta terrestre. São nestas formações que se concentram as maiores atenções dos geólogos, (Figura 2.3) (Hinrichs e Kleinbach, 2006).

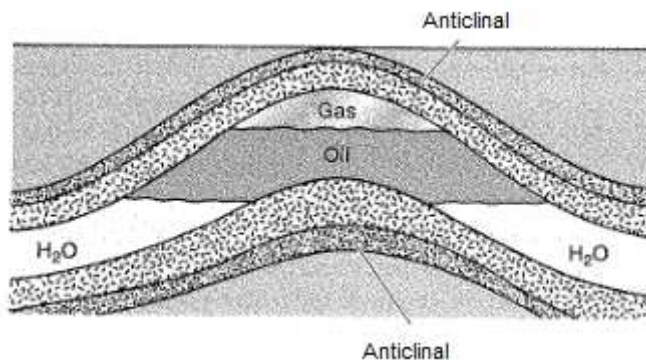


Figura 2.3 – Armadilha típica de petróleo, Anticlinal (Hinrichs e Kleinbach, 2006).

A tabela 2.2 indica os países onde existem as maiores reservas de petróleo e gás natural (OPEC, 2011).

Tabela 2.2 – Países com as maiores reservas mundiais de petróleo e gás natural (OPEC, 2011).

<b>País</b>	<b>Petróleo</b> (milhões de barris)	<b>Gás Natural</b> (bilhões de m <sup>3</sup> )
Arábia Saudita	264.516	8.016
Iraque	143.1	3.158
Kuwait	101.5	1.784
Irão	151.17	33.090
EAU	97.8	6.091
Venezuela	296.501	5.525
Rússia	79.432	46.000
EUA	19.121	7.075
Noruega	7.078	2.819
Qatar	25.382	25.201

No ano de 2009 foram consumidas 3462 Mtep com origem no petróleo, onde 67,1% desse valor foi utilizado para o transporte e 20% utilizado na indústria (IEA, 2011).

Apesar de o primeiro furo de petróleo comercial ter sido efectuado na Pensilvânia em 1859, já na Bíblia eram feitas referências ao petróleo usado com fins médicos, de iluminação e outros. No Egito e Babilónia, em 2500 a.C. era usado como matéria impermeabilizante e para construir estradas. Os impérios grego e romano usaram-no para fazer armas, e os chineses já tinham furos de exploração em 1000 a.C. servindo para iluminação e aquecimento. O petróleo em 1859, na civilização conhecida como Ocidental, começou por ser usado como substituto do óleo de baleia, pois o preço deste começava a subir devido à escassez deste animal (Hinrichs e Kleinbach, 2006).

### 2.2.2 Carvão

Em 2009 das 832 Mtep produzidas a partir da utilização do carvão, 77,4 % foram consumidas na indústria (IEA, 2011). A tabela 2.3 indica os países onde existem as maiores reservas provadas de carvão (BP, 2011).

Tabela 2.3 – Países com as maiores reservas provadas mundiais de carvão (BP, 2011).

<b>País</b>	<b>Reservas de Carvão (milhões de toneladas)</b>
EUA	238.308
Russia	157.010
Ucrânia	33873
África do Sul	30.408
Australia	76.200
China	114.500
India	58.600

Do CO<sub>2</sub> libertado (28999 milhões de toneladas) no ano de 2009, 43 % tiveram origem no consumo de carvão.

Quando comparado com o petróleo e gás natural, o carvão produz maiores quantidades de CO<sub>2</sub> para conseguir o mesmo poder calorífico (Tabela 2.5), para além da dificuldade do seu transporte e armazenamento. Outro factor que não abona a seu favor é a sua extracção, o impacte ambiental e visual que provoca com as enormes escavações no terreno e também as centenas de mortes anuais que estão associadas a esta actividade. Estes argumentos explicam o porquê da diminuição do uso desta matéria-prima, durante o século 20, e que estão a provocar uma maior procura por fontes de energia primária mais atractivas, nos países considerados desenvolvidos (Ramage, 1997).

Existem quatro tipos de Carvão mineral, de acordo com Hinrichs e Kleinbach (2006) que dependem da quantidade de carbono que contém, (Tabela 2.4).

Tabela 2.4 – Tipos de Carvões e respectivas percentagens de carbono e quantidades de energia (Hinrichs e Kleinbach, 2006).

<b>Categoria</b>	<b>% de Carbono</b>	<b>Energia (BTU/kg)</b>
Lenhite	30	11000-15400
Sub-betuminoso	40	17600-22000
Betuminoso	50-70	24200-33000
Antracite	90	30800

O carvão mais novo é a lenhite, que se caracteriza por ter sido formado a temperaturas e pressões mais baixas, o que faz com que tenha uma maior quantidade de água e consequentemente menor poder calorífico inferior. Formado por maiores pressões e temperaturas, o carvão sub-betuminoso, apesar de ter grandes quantidades de água, é fonte de interesse devido ao seu baixo valor de enxofre e baixo valor de exploração.

O carvão betuminoso é o mais comum, e tem um elevado poder calorífico, contudo tem um valor de enxofre elevado, 2 % em peso. A antracite tem um elevado poder energético, e caracteriza-se pelas boas características de uso doméstico, contudo a sua disponibilidade na natureza é baixa, (Hinrichs e Kleinbach, 2006).

### 2.2.3 Gás Natural

É o mais simples dos combustíveis naturais, e fora as impurezas que o constituem, é composto por uma molécula bem conhecida que é o metano ( $\text{CH}_4$ ). Esta molécula é composta por dois elementos o carbono (C) e o hidrogénio (H), com uma proporção de 1 para 4 respectivamente, e onde os átomos de hidrogénio estão dispostos à volta do átomo de carbono.

Aquando da sua combustão são produzidas moléculas de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) e é libertada energia. Esta reacção liberta cerca de 44 g de  $\text{CO}_2$  por 16 g de  $\text{CH}_4$  consumidos (Ramage, 1997).



Segundo Hinrichs and Kleinbach (2006), quando são encontradas reservas compostas apenas por gás natural este tem o nome de “Gás não associado”, e quando é encontrado em reservatórios onde existe petróleo é chamado “Gás associado”.

Foi depois da Segunda Guerra Mundial que o consumo de gás natural teve um grande crescimento. Entre 1950 e 1970 o consumo quadruplicou, mas na década de 70 houve um decréscimo na sua produção devido à sua escassez. Hoje em dia estima-se que o seu consumo ronde os 623 biliões de  $\text{m}^3$  por ano (Hinrichs e Kleinbach, 2006).

Uma das vantagens do metano é de ser menos poluidor quando comparado com o petróleo e com o carvão, e está cada vez mais a ser usado para aquecimento de água, produção de energia, espaços interiores (exemplo: habitações e escritórios), etc. No caso concreto do seu uso para produção de energia, nos anos 90, houve um aumento do seu consumo nos Estados Unidos em cerca de 50% e este valor continua a crescer, pois as centrais de produção de energia eléctrica a gás natural são mais baratas, eficientes e rápidas de construir, e também porque o impacte ambiental daí resultante não é tão elevado. E para a mesma quantidade de energia produzida as centrais a gás natural quase não produzem dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ) e libertam quase um terço de dióxido de carbono produzido por uma central termoeléctrica a carvão (Hinrichs e Kleinbach, 2006).

A eficiência de uma central a carvão para produção de energia eléctrica ronda os 35 %, enquanto numa central a gás natural, para o mesmo efeito, ronda os 55% (Hinrichs e Kleinbach, 2006).

O poder calorífico do petróleo, carvão e gás natural bem como o  $\text{CO}_2$  libertado na sua combustão é apresentado na tabela 2.5 (Ramage, 1997).

Tabela 2.5 – Poder calorífico dos combustíveis e CO<sub>2</sub> libertado na sua combustão (Ramage, 1997).

<b>Combustível</b>	<b>Calor produzido pela combustão</b>			<b>CO<sub>2</sub> libertado (kg)</b>	
	kWh/kg	GJ/t	GJ/m <sup>3</sup>	Por 100 kWh de calor	Por GJ de calor
Petróleo	12	42	34	20	75
Carvão	7,2	26	50	35	120
Gás natural	15	55	0,04 <sup>b</sup>	14	50

<sup>b</sup>- Gases à pressão normal.

Pela comparação dos três combustíveis, o gás natural é bem mais vantajoso quando comparados os valores energéticos (55 GJ/t) e de libertação de CO<sub>2</sub> (apenas 14 kg/100kWh), ficando o carvão com os piores registos.

### 2.3 Consumo de energia em Portugal

Segundo a Direcção Geral de Energia e Geologia (2011a), em Portugal o principal sector consumidor de energia no ano de 2009 é o dos transportes, que consome cerca de 6500 ktep de um total de 18000 ktep seguido do sector da indústria, como podemos ver pela figura 2.4.

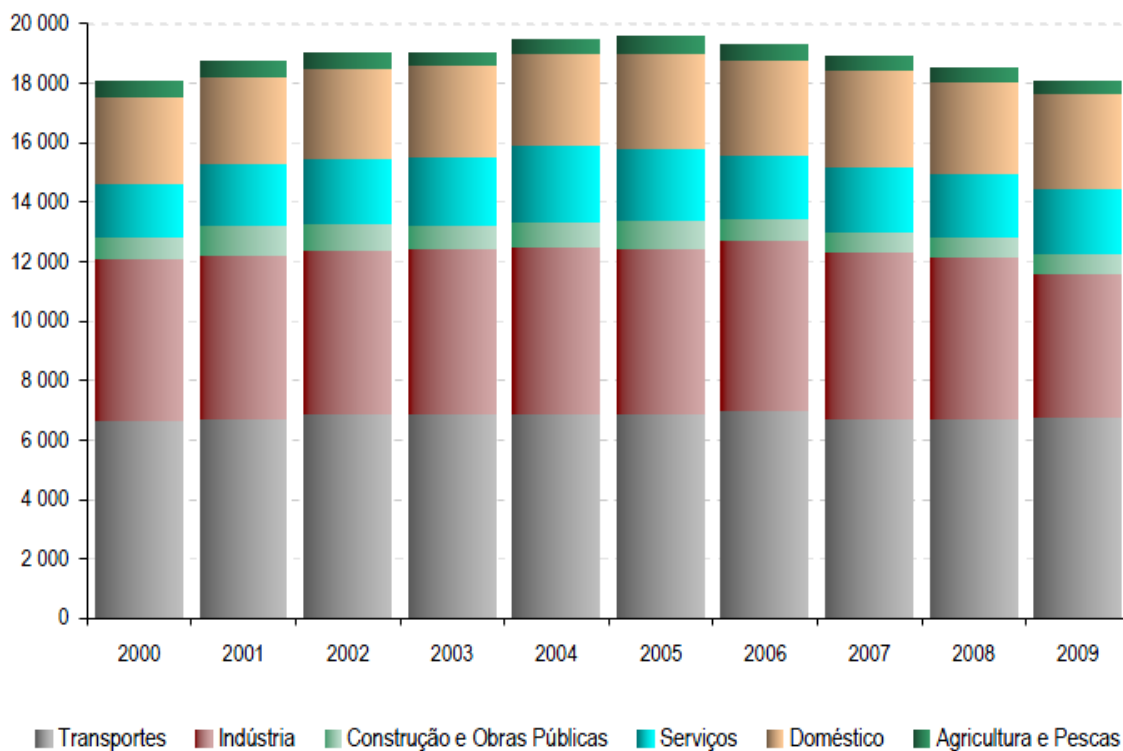


Figura 2.4 – Consumo total de energia final em Portugal por sector de actividade em ktep (DGEG, 2011a).

Desde 2000 até 2009, nota-se que é no ano de 2005 que existe um maior consumo de energia. A partir desse mesmo ano até 2009 nota-se um decréscimo no consumo de energia ao invés do que tinha acontecido de 2000 até 2005.

No que respeita ao consumo de energia primário (Figura 2.5) em Portugal, segundo a Direcção Geral de Energia e Geologia (2011a), no ano de 2009 foi o petróleo o que mais contribuiu fazendo-o com cerca de 11 765 ktep de um total de 24142 ktep, representando 48,8 %. As energias renováveis aparecem em segundo lugar com 20 % de energia primária consumida, ultrapassando mesmo o gás natural.

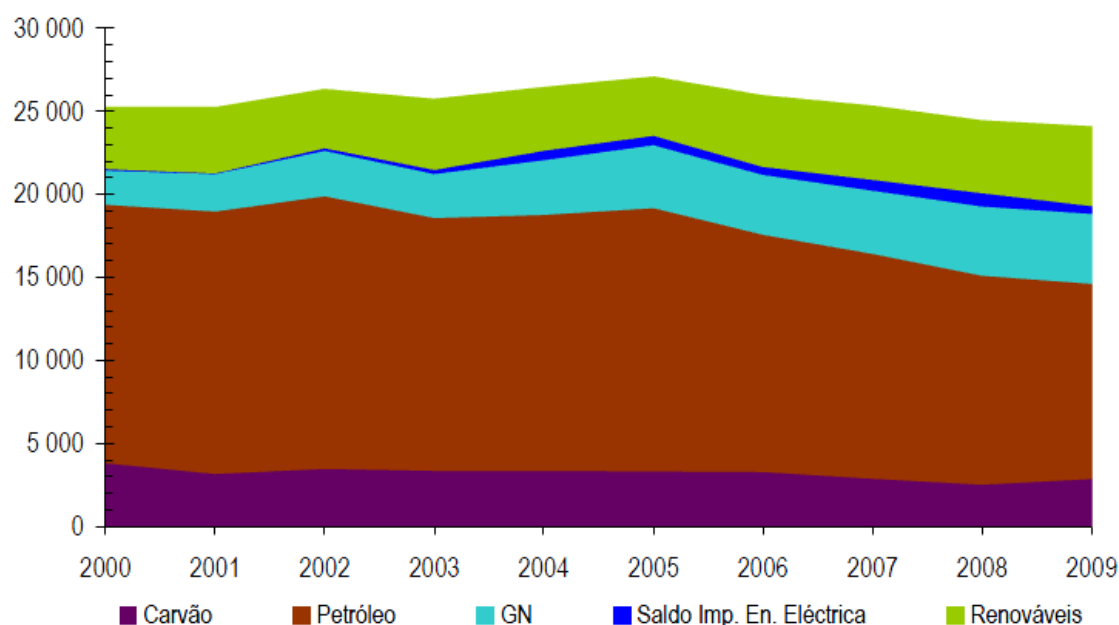


Figura 2.5 – Consumo de energia primária em Portugal (DGEG, 2011a).

Desde de 2000 até ao ano de 2009 foi o consumo de gás natural que mais cresceu, passando dos 8,2 % para os 17,6 %. O consumo de petróleo foi o que mais decresceu para o mesmo período, passando dos 61,6 % para os 48,8 %. No que respeita ao carvão, este teve uma redução de 15,1 % (2000) para 11,9 % (2009) (DGEG, 2011a).

A tabela 2.6 mostra-nos as importações e exportações dos principais combustíveis fósseis para o ano de 2010 (valores provisórios), (DGEG, 2011b).

Tabela 2.6 – Importações e Exportações de petróleo, carvão e gás natural no ano de 2010 (DGEG, 2011b).

Fonte primária	Importação (tep)	Exportação (tep)
Petróleo	11.389.215	-
Carvão	1.700.470	70.416
Gás Natural	4.523.693	-

No que respeita à gasolina no ano de 2010, foram importados cerca de 190.240 tep e exportadas 1.087.977 tep. Em relação ao gasóleo, a tendência é a inversa, pois foram importadas 1.205.310 tep e exportadas 35.679 tep (DGEG, 2011b).



## 2.4 Poluição atmosférica

As diversas formas de energias que usamos diariamente garantem-nos qualidade de vida à qual nos habituámos e de que abdicamos dificilmente. Contudo, existem efeitos negativos nos processos de produção de energia, que têm impactes principalmente no equilíbrio ambiental do nosso planeta e também na nossa saúde.

A poluição atmosférica é a presença de substâncias perigosas para o bem-estar da população humana, de outros seres vivos, e até mesmo na conservação de estruturas como os edifícios (Ramage, 1997). Caracterizam-se por serem gases, vapores e aerossóis.

De seguida são referidos alguns dos principais poluentes atmosféricos emitidos pela combustão de combustíveis fósseis. Os três primeiros gases referidos são considerados gases de efeito de estufa.

### 2.4.1 Óxidos de Azoto ( $\text{NO}_x$ )

Durante o processo de combustão o azoto, do ar ou contido no combustível, é convertido em poluentes tais como  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ , e  $\text{HCN}$ . As espécies de poluentes formadas dependem principalmente da temperatura e da relação combustível/oxigénio na zona de combustão (Signoretti, 2008).

Os óxidos de azoto são formados nas centrais a carvão e gás natural (EPA, 2012) mas principalmente nas câmaras de combustão de motores de veículos onde, além do combustível, há azoto e oxigénio em alta temperatura, que combinados formam o monóxido de azoto ( $\text{NO}$ ), dióxido de azoto ( $\text{NO}_2$ ) e outros óxidos de azoto ( $\text{NO}_x$ ) (IBRAM, 2012). Encontram-se fracções de azoto nos combustíveis desde 0,2% em massa, nos destilados leves, até 2% em massa nas fracções asfálticas e carvões (Gallego *et al.*, 2000).

Estes compostos são extremamente reactivos. Por exemplo, o  $\text{NO}$  na presença de oxigénio ( $\text{O}_2$ ), ozono ( $\text{O}_3$ ) e hidrocarbonetos ( $\text{HC}$ ) transforma-se em  $\text{NO}_2$ . Este ( $\text{NO}_2$ ) apresenta alta toxicidade, possui cheiro e gosto desagradáveis e é muito irritante aos olhos e as mucosas nasais, podendo provocar enfisema pulmonar e cancro pulmonar. Também é conhecido por aumentar a susceptibilidade às infecções respiratórias e aos demais problemas respiratórios em geral. Reage com a água presente no ar e forma um dos principais componentes da chuva ácida: o ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) (IBRAM, 2012).

A formação de  $\text{NO}_x$  nas centrais a gás natural tem como principal mecanismo de formação o  $\text{NO}_x$  térmico. Este está dependente de três factores, a concentração de oxigénio, a temperatura máxima e o tempo de exposição à temperatura máxima. Quanto maiores forem estes três factores maior é a formação  $\text{NO}_x$  (EPA, 2012).

#### 2.4.2 Dióxido de Carbono (CO<sub>2</sub>)

O dióxido de carbono é um produto da reacção da combustão que se forma na presença de oxigénio em abundância. Não é um gás tóxico embora tenha um efeito asfixiante. Trabalhadores expostos a concentrações elevadas ficam mais facilmente fatigados e têm dificuldades de concentração (Chang, 1994).

O ciclo de carbono é feito de grandes fluxos e reservas de carbono. Bilhões de toneladas de carbono, através do CO<sub>2</sub>, são absorvidos pelo oceano e biomassa (reservas) que são emitidas para a atmosfera através de processos naturais (fontes) (EPA, 2011).

A combustão de petróleo, gás natural e essencialmente carvão, são as principais formas de emissão de CO<sub>2</sub> para a atmosfera, aquando da necessidade para produção de electricidade, uso industrial e transporte. As emissões de CO<sub>2</sub> com origem nos combustíveis fósseis aumentaram de 1990 até 2009 a uma taxa média de 0,4 % ao ano (EPA, 2012).

#### 2.4.3 Metano

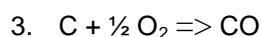
O metano é um gás causador do efeito de estufa e o principal constituinte do gás natural. O seu contributo para o efeito de estufa é cerca de vinte e uma vezes superior ao do dióxido de carbono. Um dos processos responsáveis pela libertação deste gás é a queima incompleta quando existe deficiência de oxigénio no processo de combustão, redução da temperatura da chama que ocorre quando existe paragem e arranques das caldeiras, e quando existe baixa turbulência dos gases no interior da câmara de combustão (Signoretti, 2008).

As principais fontes de emissões deste gás são a gestão de resíduos, sector agrícola, indústria petrolífera e de produção de energia eléctrica (NaturalGas, 2012).

#### 2.4.4 Monóxido de Carbono (CO)

É um gás incolor, inodoro e tóxico. O maior contribuinte para a emissão deste gás é a combustão interna dos motores que existem nos automóveis. As emissões a partir do gás natural estão dependentes da eficiência da combustão (EPA, 2012).

É resultado da combustão incompleta do carbono, quando não é fornecida a quantidade suficiente de ar (Hinrichs e Kleinbach, 2006).



Este gás é tóxico para os seres humanos, pois passa dos pulmões directamente para o sangue e impede a hemoglobina de transportar as moléculas de oxigénio até às células. Os sintomas associados à falta de oxigénio são as tonturas, dores de cabeça, perturbações visuais e sonolência. Os níveis normais de CO presentes na atmosfera são de 9 ppm, para um intervalo de 8 horas, e não se conhecem nenhum tipo de efeitos para o nosso organismos quando expostos a esta concentração, (Hinrichs e Kleinbach, 2006).

Os condutores de uma fila de trânsito ficam expostos a níveis de CO que rondam os 50 e os 100 ppm, quando a média será entre 10 e 30 ppm, em trânsito a fluir normalmente. A exposição anómala a este gás pode fazer com que aumente o número de acidentes, pois aumenta o tempo de resposta dos condutores (Hinrichs e Kleinbach, 2006).

#### **2.4.5 Óxidos de Enxofre (SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>)**

São gases incolores, com odor intenso, especialmente em concentrações superiores a 3 ppm. Os principais contribuintes para a emissão destes gases através da oxidação do enxofre (S) (Hinrichs e Kleinbach, 2006) são a combustão de combustíveis fósseis como o carvão, gasolina e o gasóleo (Signoretti, 2008).

- |                                  |                     |
|----------------------------------|---------------------|
| 4. $S + O_2 \Rightarrow SO_2$    | Dióxido de Enxofre  |
| 5. $SO_2 + O_2 \Rightarrow SO_3$ | Trióxido de Enxofre |

O carvão contém cerca de 6% de enxofre em peso, e estima-se que sejam produzidos anualmente cerca de 16 milhões de toneladas de óxidos de enxofre. A presença de grandes quantidades deste composto provoca o aumento de doenças respiratórias, e também o aumento da mortalidade, (Hinrichs e Kleinbach, 2006).

Outro problema associado à emissão de SO<sub>2</sub>, é a produção de chuvas e neves ácidas, através da oxidação para SO<sub>3</sub>, e a consequente produção de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), (Hinrichs e Kleinbach, 2006). Se se mantiver no ar, pode produzir um aerossol constituído por partículas de sulfato (Neblina), mas a consequência mais conhecida é a sua precipitação, que dá origem às chuvas ácidas provocando a destruição dos ecossistemas (Ramage, 1997).

#### **2.4.6 Partículas**

Segundo Hinrichs e Kleinbach (2006), a presença de partículas muito pequenas (0,01 a 50 microns de diâmetro) na atmosfera, com origem no solo seco, cinzas vulcânicas, pólenes, maresia, e cinzas volantes com origem em combustões fósseis, podem provocar problemas respiratórios e doenças cardiovasculares e também diminuir a defesa dos sistemas imunitários. São chamados “aerossóis” porque são considerados matéria sólida ou líquida suspensa no ar. As partículas com diâmetros de um micron a mil microns, estão associadas a fontes naturais e são usualmente chamadas poeiras, e quando têm diâmetros inferiores a um micron estão associadas a processos de combustão.

A denominação para a todos os tamanhos de partículas é P.S.T. (Partículas Suspensas Totais).

#### **2.4.7 Compostos Orgânicos Voláteis (COV's)**

Os compostos orgânicos voláteis (COV's) são compostos constituídos por átomos de carbono e hidrogénio, e têm uma origem quer natural quer artificial, como são exemplos a combustão incompleta de derivados do petróleo, a incineração de resíduos e a evaporação de solventes industriais. A gasolina é composta por 100 tipos de hidrocarbonetos diferentes, e sua evaporação dos tanques dos carros é uma fonte de poluição por COV's (Hinrichs e Kleinbach, 2006). As emissões a partir do gás natural estão dependentes da eficiência da combustão (EPA, 2012). Na natureza, há libertação de metano pela decomposição biológica de vegetação que tem origem em fontes naturais e que constituem os principais libertadores de hidrocarbonetos (cerca de 85%). Contudo, os mais reactivos e causadores dos maiores problemas estão relacionados com a actividade humana, e também desempenham um papel importante na depleção da camada de ozono (Hinrichs e Kleinbach, 2006).

#### **2.4.8 Compostos halogenados, Dioxinas e Furanos**

Os compostos halogenados têm como principais fontes, por exemplo, as centrais térmicas, motores de combustão interna, refinarias e incineração de resíduos. O ácido fluorídrico e o ácido clorídrico são corrosivos e os fluoretos metálicos têm propriedades tóxicas. (Proclira, 2012).

As dioxinas e furanos são compostos orgânicos cerca de dez mil vezes mais tóxicos do que o cianeto de potássio. Existe uma grande diversidade de dioxinas e são moléculas formadas por dois anéis de benzeno ligados por dois átomos de oxigénio. As dioxinas possuem átomos de cloro, que podem estar ligados em oito posições diferentes. Os furanos são moléculas semelhantes às dioxinas que se diferenciam por possuírem menos um átomo de oxigénio. As

principais causas responsáveis pela emissão destes compostos são a incineração, queima e combustão (motores de combustão). Estes compostos são absorvidas e acumuladas no corpo humano através dos alimentos e inalação; provocam cancro, distúrbios do sistema imunitário e anormalidade do feto (Proclira, 2012).

#### **2.4.9 Metais pesados**

Os metais pesados apesar de alguns serem essenciais, para plantas e animais, estes têm vindo a ser encarados como um dos grandes problemas da sociedade moderna, devido à elevada emissão que ocorre na combustão de carvão e motores de combustão interna, para além da indústria química e de extracção. Os metais pesados mais conhecidos são cobre, ferro, mercúrio, níquel, chumbo e o zinco e a excessiva exposição ou consumo destes elementos pode provocar, por exemplo, asma ou cancro (Araújo e Filho, 2010).

## 2.5 Controlo das Emissões

Neste subcapítulo pretende-se dar a conhecer algumas formas de redução de emissões de gases nos motores de combustão interna e também utilizadas nas centrais termoeléctricas e os gases abrangidos por esses mecanismos.

### 2.5.1 Motores de combustão interna

A combustão é uma reacção química entre combustível e um oxidante (no caso de um motor é o oxigénio presente no ar). Como resultado dos processos de combustão que ocorrem no interior do motor certos compostos químicos são gerados, tendo efeitos nefastos tanto na saúde humana como no ambiente. O modo de reduzir a emissão de poluentes assenta essencialmente na tecnologia dos motores dos veículos, não só através da gestão do próprio motor mas também usando mecanismos dedicados para o efeito (IMTT, 2012).

A **recirculação de gases de escape (EGR)** consiste na reintrodução de parte dos gases de escape na câmara de combustão e é controlado pelo uso de uma válvula que se encontra junto ao motor que define qual a parcela de gás de escape que é reintroduzida na câmara de combustão. Assim, permite reduzir a quantidade de ar/oxigénio disponível e limitar assim a formação de  $\text{NO}_x$ . **Conversores Catalíticos (Catalisador)** encontram-se na linha de escape, e a sua função é converter os poluentes provenientes do motor em compostos químicos benignos. Promove a interacção entre os elementos químicos presentes no catalisador e os gases de escape fazendo com que o CO tenha tendência a ser convertido em  $\text{CO}_2$ , e se dê a oxidação de hidrocarbonetos em água e  $\text{CO}_2$ . Um catalisador em mau estado de conservação não só perde as suas capacidades como pode contribuir para o mau funcionamento do motor.

**Filtros de partículas** são inseridos na linha de escape e têm como objectivo reter as partículas em suspensão presentes nos gases de escape. Os filtros não regenerativos têm um período de vida útil limitado, devendo ser substituídos após determinados períodos de utilização. Apresentam uma estrutura interna em forma de favo de abelha onde se acumulam as partículas provenientes da combustão dentro do motor. Quando o filtro se encontra cheio necessita de ser substituído, um pouco à semelhança do filtro do ar. Os filtros regenerativos são comuns em aplicações “after-market”, quando instalados de origem necessitam de uma menor manutenção e têm uma duração igual ao tempo de vida do veículo. A regeneração do filtro ocorre quando a diferença de pressão entre a entrada e saída do filtro supera um determinado valor. Nestas circunstâncias é injectada uma quantidade adicional de combustível durante o tempo de escape para promover a queima das partículas no filtro.

Ao longo da linha de escape podem encontrar-se ainda **catalisadores de redução selectivos (SCR)**, cujo objectivo é transformar o  $\text{NO}_x$  em compostos não prejudiciais, nomeadamente azoto e vapor de água, constituintes da atmosfera. Em veículos mais modernos é comum a

presença deste catalisador. É utilizada uma solução aquosa de ureia, contida num reservatório próprio, que é adicionada aos gases de escape (IMTT, 2012).

A redução de emissão de CO<sub>2</sub> no sector dos transportes não passa só pelo uso de combustíveis e veículos mais eficientes mas também pela implementação de medidas técnicas e de incentivos e também da cooperação internacional para a redução de emissões (EPA, 2012).

## 2.5.2 Centrais Termoeléctricas

Há mecanismos de controlo de poluição usados em centrais termoeléctricas que são instalados depois da combustão. O tipo e tamanho de poluentes que pretendem reduzir são diferentes e por isso o uso de diferentes mecanismos podem ser utilizados na mesma central. Os primeiros poluentes a serem alvo destas tecnologias foram as emissões de partículas, devido à sua visibilidade e também à facilidade com que podiam ser controlados.

Os **colectores gravíticos** são normalmente os primeiros a serem usados no tratamento dos gases. Os gases emitidos passam um determinado tempo que permite com que as partículas maiores caiam no fundo destes colectores pela força da gravidade, impedindo assim que sejam expulsos com o gás. Depois de deixarem este equipamento os gases podem seguir para os **colectores ciclónicos** onde as partículas mais pesadas colidem com as paredes e caem para o fundo do colector. Podem ser removidas cerca de 99 % das partículas maiores de 50 microns mas para partículas com menores dimensões é pouco eficiente.

Nos **precipitadores electrostáticos**, os gases passam por fios e placas metálicas onde é criado um campo eléctrico fazendo com que o gás forneça electrões que são capturados por moléculas de  $O_2$ ,  $N_2$  ou cinzas volantes. Estas moléculas e cinzas ficarão retidas numa placa de iões positiva e mais tarde são removidos mecanicamente. Têm uma eficiência de 99 % em peso para partículas presentes nas cinzas volantes. Contudo, para partículas com um tamanho inferior a 1 micron a eficiência é baixa. Infelizmente são essas que provocam mais doenças respiratórias. Outro mecanismo utilizado é o **tecido de filtro**, é composto por grandes sacos de algodão ou fibra de vidro que interceptam e retêm as partículas dentro de si. Têm uma eficiência de 99 % para partículas com tamanhos inferiores a 0,1 microns. Devido ao seu preço/qualidade competem com os precipitadores electrostáticos (Hinrichs e Kleinbach, 2006).

Como o dióxido de enxofre é um gás, as tecnologias anteriormente referidas não se aplicam. Normalmente para este gás são usados nas centrais a carvão os **purificadores**, por onde o gás passa por um jacto pulverizado de água. O processo de **dessulfurização** utiliza os purificadores em conjunto com químicos para a remoção do  $SO_2$  dos gases. Aqui são usadas lamas de cal ou calcário que reagem com o  $SO_2$  dos gases nos purificados. Aqui solidificam e formam cálcio ou sulfato de magnésio que mais tarde pode ser removido. Esta tecnologia tem uma eficiência de 98% e por isso são instalados logo desde início nas centrais termoeléctricas a carvão e têm um custo entre 10 a 15 % do custo total do projecto.

O processo de **combustão em leito fluidizado**, remove o  $SO_2$  assim que este é formado pela combustão do carvão. É utilizada uma cama de ar e areia onde é adicionada calcário originando sulfato de cálcio sólido que depois da combustão é removido. Esta tecnologia permite o uso de múltiplos combustíveis, permite um melhor controlo da poluição do ar e reduz a quantidade de  $NO_x$ . É um concorrente directo dos purificadores (Hinrichs e Kleinbach, 2006).



No que respeita às emissões de  $\text{NO}_x$  de seguida são indicadas dois dos principais mecanismos de redução deste poluente.

A **redução catalítica selectiva (SCR)** consiste na redução do  $\text{NO}_x$  em  $\text{N}_2$  e vapor de água, fazendo reagir o poluente com amónia num leito catalítico. As primeiras reacções requerem concentrações de oxigénio acima dos 2 ou 3 % para que este processo seja mais eficiente (ICAC, 2012). São usados como catalisadores o pentóxido de vanádio ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) ou óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), devendo o processo ocorrer dentro de uma faixa de temperatura de 285°C a 400°C (Gallego *et al.*, 2000). A **redução selectiva não catalítica (SNCR)** resulta da injeção de uma solução gasosa ou aquosa de compostos de azoto (amónia ou ureia) que se misturam com os gases de combustão, sem que exista a introdução de catalisadores, com temperaturas de podem ir dos 870°C aos 1100°C. Dá-se então a conversão do  $\text{NO}_x$  em  $\text{N}_2$  e vapor de água. Este processo é selectivo porque apenas o  $\text{NO}_x$  sofre alterações, e não o oxigénio ou outros componentes dos gases de combustão. De maneira a melhorar a eficiência, diminuir o desgaste do equipamento e aumentar o intervalo de temperatura onde este processo é eficaz, podem ser utilizados outros químicos (ICAC, 2012).

De maneira a fazer face às emissões de metano foram desenvolvidas algumas tecnologias que são apresentadas de seguida. É necessário frisar que estes mecanismos podem não ser só utilizados aquando da utilização do gás natural nas centrais termoeléctricas. As **unidades de recuperação de vapor** tem como principal objectivo recuperarem os gases de metano e outros gases libertados pelo armazenamento de petróleo em tanques. Este mecanismo tem uma eficiência de recuperação de 95 %.

A acumulação de fluidos em poços pode reduzir ou até mesmo parar a produção de gás, e a extracção tradicional pode resultar em consideráveis emissões de metano. Para reduzir as emissões podem ser instalados **êmbolos de elevação de fluidos**.

Os sistemas pneumáticos a gás natural que são normalmente usados para controlo de pressão temperatura e regulação de caudal, são um dos principais fontes de metano. A **substituição do gás natural por ar** pode representar eliminação de emissões de metano e de custos (EPA, 2012).

No que diz respeito às emissões de  $\text{CO}_2$  no sector de produção de energia eléctrica algumas das medidas de redução de emissões deste gás passam pelo aumento da eficiência do processo de produção e também pelo uso da co-geração, pelo uso de combustíveis com menores percentagens de carbono, utilização de energias renováveis e da energia nuclear (EPA, 2012).

## **2.6 Biocombustíveis**

Um dos maiores impulsionadores para o desenvolvimento de combustíveis alternativos é o contributo não tão elevado que têm para o aquecimento global quando comparado com a utilização dos combustíveis fósseis. A aceleração do aquecimento global deve-se à emissão de gases de efeito de estufa (G.E.E.), onde figuram o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) os óxidos de azoto ( $\text{NO}_x$ ), metano ( $\text{CH}_4$ ) e muitos outros componentes que são mais prejudiciais ao equilíbrio terrestre do que o  $\text{CO}_2$  (Rutz e Janssen, 2008).

Com a utilização dos biocombustíveis que são produzidos a partir da biomassa, a combustão destes é considerada neutra no que respeita à libertação de  $\text{CO}_2$ , pois a quantidade que é libertada deste gás, durante a combustão, é igual à que é retida da atmosfera durante a fotossíntese e no crescimento das culturas. É por isso que se diz que nestes casos o ciclo do carbono é fechado, (no que respeita a emissões directas) (Rutz e Janssen, 2008).

No que respeita a emissões indirectas, há ainda que considerar as emissões de G.E.E. que são produzidos durante as diferentes fases do ciclo de vida das culturas. Nos biocombustíveis estas emissões são criadas enquanto as culturas são cultivadas e transportadas e ainda no processo de conversão e distribuição. E segundo Arnold *et al.* (2005), é no processo de recolha e armazenamento da matéria-prima que as emissões são maiores.

É preciso também considerar que durante a produção de combustíveis fósseis são também produzidas grandes quantidades de emissões e que para além disso há ter sempre em conta a destruição de florestas, a perda de biodiversidade, poluição da água, acidificação, eutrofização e também de impactes negativos em aquíferos (Rutz e Janssen, 2008).

É por isso importante saber de que forma é que a cultura pode contribuir para a redução de emissão de G.E.E., determinando a energia que é produzida por unidade de área, a influência da utilização de fertilizantes, a quantidade de carbono que poderá ser retido no solo e também que tipo de ocupação de solo é que a cultura vai substituir (área árida ou zona florestal), bem como todos os impactes que existem durante o ciclo de vida (transporte, produção, distribuição e consumo). E é aqui que a valorização energética e económica da biomassa restante da produção agrícola e florestal pode ter um papel importante a desempenhar, como é definida na Directiva 2006/12/CE.

### **2.6.1 Bioetanol**

O bioetanol pode ser produzido a partir de qualquer matéria-prima biológica que contenha quantidades significativas de açúcar e matérias que possam ser convertidas em açúcar, como o amido e a celulose.

A cana de açúcar é no Brasil a protagonista de um programa bem sucedido de bioetanol e na Alemanha, por exemplo, é a partir do amido proveniente do milho que a produção de bioetanol é maior (Rutz e Janssen, 2008).

Ao contrário do que acontece com as matérias-primas de primeira geração, em que é usado apenas um determinado constituinte da planta, como o açúcar, o amido ou o óleo, as matérias-primas de segunda geração permitem aproveitar quase toda a planta, fazendo com que a celulose e hemicelulose disponível sejam transformadas em açúcar e, como tal, aumentar a quantidade de biomassa disponível para produção de bioetanol como por exemplo os resíduos provenientes da floresta e agricultura. Contudo, para usar bioetanol de segunda geração são necessárias tecnologias mais avançadas do que as que temos hoje disponíveis (WWI, 2006). A tabela 2.7 indica diferentes tipos de matéria-prima de onde se pode produzir o bioetanol.

Tabela 2.7 – Diferentes tipos de matéria-prima para produção de Bioetanol (Rutz e Janssen, 2008).

<b>Açúcar</b>	Culturas de Raiz	Beterraba
	Culturas de Caule	Cana-de-açúcar Sorgo Doce
<b>Amido</b>	Cereais	Milho
		Cevada
		Centeio
		Trigo
		Sorgo
		Batatas
<b>Celulose</b>	Culturas de Raiz	Cevada
	Resíduos Florestais	-
	Culturas Energéticas	Salgueiros
		Choupo
		Relva
	Lixo municipal sólido	-
	Resíduos Agrícolas	Palha
		Folhas e Caule do Milho
		Bagaço

#### 2.6.1.1 Produção

O bioetanol é um líquido inflamável, sem cor e a sua fórmula química é  $C_2H_6O$  mas também pode ser representado como EtOH ou  $C_2H_5OH$ .

Algumas das características mais importantes do bioetanol, juntamente com as da gasolina são apresentadas na tabela 2.8 (Rutz e Janssen, 2008; Paul e Kemnitz, 2006).

Tabela 2.8 – Características mais importantes da Gasolina e Bioetanol (Adaptado de Rutz e Janssen, 2008; Paul e Kemnitz, 2006).

	<b>Gasolina</b>	<b>Bioetanol</b>
<b>Massa Volúmica (kg/l)</b>	0,76	0,79
<b>Estado físico</b>	Líquida	Líquida
<b>Viscosidade (mm<sup>2</sup>/s)</b>	0,6	1,5
<b>Solubilidade na Água</b>	-	Totalmente miscível
<b>Ponto de Fusão (°C)</b>	-	-114,3
<b>Ponto de Inflamação (°C)</b>	<21	<21
<b>Ponto de Ebulição (°C)</b>	-	78,4
<b>Poder Calorífico (°C)</b>	32,45	21,17
<b>Número de Octanas</b>	92	>100

O bioetanol é produzido através da fermentação microbológica enquanto que o etanol é produzido a partir da fraccionação do petróleo.

Como exemplo da produção de bioetanol a partir da biomassa são referidos os diversos passos necessários a essa transformação (Rutz e Janssen, 2008 e European Biofuels, 2012).

- Produção de matéria-prima – colheita, recepção e armazenagem.
- Pré tratamento físico – moagem, fatiamento, extracção do líquido.
- Pré-hidrólise – separação dos componentes da madeira, conversão da hemicelulose em xilose.
- Hidrólise – conversão da celulose em glucose.
- Sacarificação – liquefacção do substrato da hidrólise, conversão de amido em açúcar.
- Tratamento químico – diluição de açúcares em água e adição de leveduras ou outros organismos.
- Fermentação – produção de etanol, água, subprodutos e outros resíduos a partir do açúcar.
- Destilação – separação de etanol.
- Desidratação – remoção de água do álcool.
- Preparação de Sub-produtos – remoção do álcool para produção de alimentos para animais.

Uma tabela comparativa do processo de produção de bioetanol de diversas matérias-primas (Rutz e Janssen, 2008) é apresentada na tabela 2.9.

Tabela 2.9 – Comparação do processo de produção de Bioetanol de diversas matérias-primas (Adaptado de Rutz e Janssen, 2008).

Tipo de matéria-prima	Matéria Prima	Técnica de Colheita	Conversão em açúcar	Combustível de aquecimento	Conversão de açúcar em Álcool	Sub-produtos
Culturas sacarinas	Cana de açúcar.	Corte da cultura.	Extracção de açúcar através da moagem do bagaço, imersão e tratamento químico.	A partir da cana esmagada (bagaço).		Produção de calor, electricidade, Melaço.
	Beterraba.	Colheita da beterraba, as folhas são deixadas no campo.	Extracção de açúcar.			Alimento para animais e fertilizantes.
Culturas amiláceas	Trigo.	Colheita dos grãos, o restante é deixado no campo.	Separação de amido, moagem, conversão em açúcar através de enzimas.	Energia fóssil.	Fermentação e Destilação do álcool.	Alimento para animais e adoçante.
	Milho.	Colheita dos grãos, o restante é deixado no campo.	Separação de amido, moagem, conversão em açúcar através de enzimas.			Alimento para animais e adoçante.
	Batatas.	Recolha	Lavagem, trituração, separação de amido, conversão em açúcar através de enzimas.			Alimento para animais e uso na indústria.
	Culturas lenho-celulósicas	Árvores.	Aproveitamento total da árvore.			Conversão da celulose em açúcar através da sacarificação (hidrólise enzimática).
Resíduos	Relva.	Recolha				
	Resíduos Agrícolas, Florestais, Municipais e de moagem.	Recolha, separação e limpeza para extracção do material com celulose.				

O processo de produzir etanol a partir de açúcar é a maneira mais simples de fazê-lo, pois basta fermentar as cadeias de carbonos existentes directamente em etanol. Este processo, teoricamente, produz cerca de 51,4 gramas de etanol e 48,6 gramas de dióxido de carbono por cada 100 de glucose. Para a realização deste processo são normalmente usadas as leveduras, principalmente a *Saccharomyces cerevisiae*, apesar de serem também usados outros fungos e bactérias (Badger, 2002).

É nos países quentes que a cana de açúcar é mais usada para produção de bioetanol, e onde o preço deste líquido é mais baixo do que qualquer outro biocombustível. Na Europa como o clima é mais frio são usadas beterrabas (Rutz e Janssen, 2008).

Outro processo que tem também um potencial enorme é o uso de amido para a produção de bioetanol. Na Europa (com o trigo e com a cevada) e nos Estados Unidos (com o trigo e com o milho) este processo contribui com uma parte importante para a produção deste biocombustível (Rutz e Janssen, 2008).

O amido é constituído por longas moléculas de glicose, que têm que ser partidas em moléculas mais simples (sacarificação). Este processo consiste em adicionar água ao amido, formando-se uma mistura que é mexida e aquecida para quebrar as paredes das células. Durante este aquecimento são adicionadas enzimas que rompem as ligações químicas (Rutz e Janssen, 2008) (Figura 2.6).

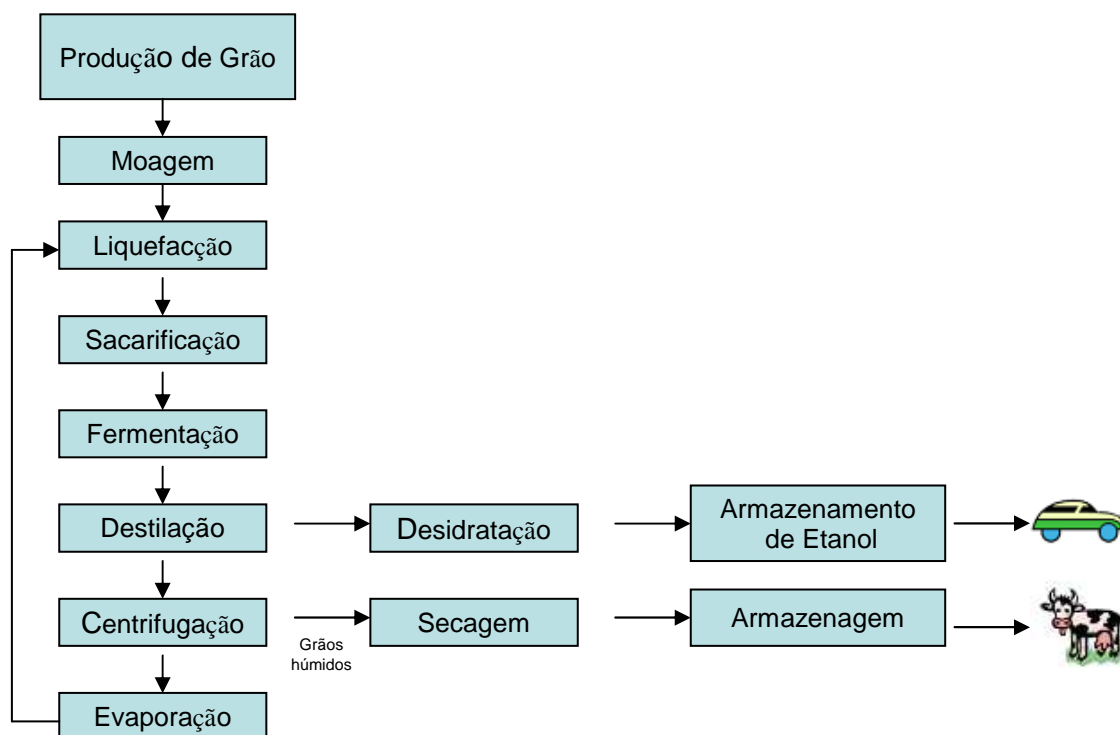


Figura 2.6 – Produção de bioetanol a partir do amido (Rutz e Janssen, 2008).

O processo mais complexo de produção é o realizado com a celulose, pois antes da fermentação têm que ser convertidos em açúcares de 5 ou 6 carbonos (Rutz e Janssen, 2008).

A lenhina tem como função primária dar rigidez à estrutura que suporta as plantas, e é dentro dela que se encontram a celulose e a hemicelulose, que contém o açúcar usado para produção do bioetanol, tornando o processo de produção de bioetanol mais difícil. Contudo, esta forma de produção de bioetanol permite (OECD/IEA, 2004):

- Acesso a uma maior gama de matéria-prima, incluindo resíduos agrícolas e florestais, aumentando a capacidade de produção de bioetanol.
- Menor conflito entre as áreas de produção agrícola para alimentação e para produção de culturas energéticas.
- Redução das necessidades de combustíveis fósseis para a sua produção.
- Menores emissões de G.E.E quando comparado com o etanol produzidos a partir dos grãos.

Existem três processos de produção, hidrólise ácida, hidrólise enzimática e termoquímico, em que o primeiro é o mais usado e onde se recorre com mais frequência ao ácido sulfúrico, por ser o mais barato. A hidrólise enzimática pode ser feita utilizando um ácido diluído onde se utilizam temperaturas e pressões altas que ocorre em segundos ou minutos, e facilita o processo contínuo. Este processo está limitado a uma formação de açúcar que ronda os 50 %. Pode ainda ocorrer usando um ácido concentrado, onde existem temperaturas baixas, com pressões resultantes do próprio sistema. Na hidrólise enzimática são adicionadas enzimas que provocam a produção do açúcar. Para que isso aconteça é necessário haver um pré-tratamento eficaz que faça com que as enzimas consigam aceder às moléculas de celulose e hemicelulose, através da remoção da estrutura cristalina da lenhocelulose e da lenhina. No processo termoquímico a biomassa é gasificada e o gás sintético produzido é feito passar por fermentadores, onde existem microrganismos capazes de converter esse gás em etanol. Existe ainda outro processo termoquímico idêntico ao referido anteriormente mas que em vez de usar microrganismos usa catalisadores, (Badger, 2002).

#### 2.6.1.2 Balanço Energético

O balanço energético relaciona as necessidades energéticas necessárias para a produção do combustível com a energia produzida com o produto final obtido. Esta relação pode variar bastante, dependendo da matéria-prima, práticas agrícolas, produtividades e tecnologia usada, entre outros. E é por isso que um estudo prévio, com a máxima informação possível, poderá levar a um balanço energético mais positivo.

A tabela 2.10 mostra-nos os ganhos energéticos consoante a matéria-prima usada (Rutz e Janssen, 2008).

Tabela 2.10 – Comparação dos diferentes balanços energéticos para diferentes matérias-primas (Adaptado de Rutz e Janssen, 2008).

<b>Matéria Prima</b>	<b>Balanco de energia fóssil estimado</b>
Etanol (Celulose)	2-36
Etanol (Cana de Açúcar)	8
Etanol (Trigo)	2
Etanol (Beterraba)	2
Etanol (Milho)	1,5
Etanol (Sorgo Doce)	1
Etanol (Fóssil)	0,8

Quanto mais alto é o valor, melhor é a relação energética. E como podemos constatar, no caso do etanol produzido através da celulose, por cada unidade energética introduzida a partir de energia fóssil, obtemos entre 2 a 36 vezes essa energia a partir do bioetanol produzido.



### 2.6.1.3 Emissões e Sustentabilidade

O uso de misturas contendo bioetanol provoca reduções nas emissões de G.E.E. que podem atingir os 96%, no Brasil (Macedo *et al.*, 2003), com o uso da cana de açúcar. Com o uso do bioetanol em vez dos combustíveis fósseis são evitadas anualmente cerca de 46,6 milhões de toneladas de G.E.E., durante o ciclo de vida de produção do Bioetanol. Esse valor corresponde a 20% das emissões provocadas pelos combustíveis fósseis (Kaltner *et al.*, 2005).

Isto deve-se às altas produtividades que existem no Brasil, à baixa necessidade de fertilizantes, à co-geração de calor e electricidade das centrais de produção de bioetanol e também ao uso de bagaço para a produção de energia.

As emissões médias de CO<sub>2</sub> libertadas a partir do consumo de bioetanol rondam os 0,2 kg por litro contra 2,82 kg da gasolina. É importante não esquecer que as emissões de CO<sub>2</sub> estão também associadas a libertações de metano e óxido de azoto (N<sub>2</sub>O), (OECD/IEA, 2004).

Em relação ao monóxido de carbono (CO), o uso de misturas com 10% de bioetanol com a gasolina, alcança reduções deste gás que rondam os 25% ou mais, sendo este um dos maiores benefícios do uso do bioetanol (OECD/IEA, 2004).

Contudo, quando se adicionam as primeiras percentagens de bioetanol à gasolina, aumentam as libertações de compostos orgânicos voláteis (C.O.V.). À medida que se aumenta a proporção de bioetanol na mistura com a gasolina as emissões de C.O.V. tendem a aproximar-se das emissões libertadas pela gasolina sem qualquer adição de bioetanol (OECD/IEA, 2004). As emissões de óxidos de azoto são geralmente 10% inferiores, no entanto consoante as condições no momento da combustão, podem ser cerca de 5% superiores. Mas se tivermos em conta o ciclo de vida estas emissões são substancialmente superiores devido aos combustíveis fósseis consumidos durante a produção desta matéria-prima.

O consumo de água para produção do bioetanol é muito alto, dependendo essencialmente da humidade/aridez da área e da necessidade de água da cultura que for utilizada.

No que respeita à poluição de aquíferos, o bioetanol em si não apresenta qualquer ameaça pois é um produto que ocorre na natureza naturalmente e que tem uma velocidade de biodegradação rápida, ao contrário dos combustíveis fósseis que são altamente tóxicos. Contudo, o uso massivo de fertilizantes e pesticidas para a sua produção pode ser um problema sério no que respeita à contaminação dos solos, principalmente nos países que tenham níveis de sustentabilidade baixos (Ulrich, 1999).

## 2.6.2 Biodiesel

Algumas definições consideram o biodiesel como sendo uma mistura de óleos vegetais e combustíveis fósseis, enquanto outros apenas o consideram como sendo misturas de alquil-ésteres de óleos vegetais ou gorduras vegetais ou óleos de origem animal e gásóleo. Mas, a definição técnica considerada pelo Programa Brasileiro de Biodiesel é que este combustível é um alquil éster de ácidos gordos, feito a partir de transesterificação de óleos ou gorduras, de plantas ou animais, com cadeias pequenas de álcoois, como o metanol e o etanol, em que se obtém glicerina com subproduto (Pinto *et al.*, 2005).

A escolha das diferentes matérias-primas está dependente de condições agrícolas, geográficas e climáticas, fazendo com que o resultado final tenha diferentes características (Rutz e Janssen, 2008) (Tabela 2.11).

Tabela 2.11 – Diferentes matérias-primas utilizadas na obtenção de óleos para a produção de biodiesel (Adaptado de Rutz e Janssen, 2008).

Biodiesel	Frutos de Palma	Côco
		Óleo de Palma
	Algas	Microalgas
	Sementes	Rícino
		Girassol
		Amendoim
		Sorgo
		Colza
		Soja
		Jatrofa
	Óleos usados	Óleo de Fritar
		Gordura animal

As culturas para a produção de óleos virgem, são as que mais têm contribuído para este fim. A soja é de longe a que mais é cultivada, seguida da colza e do algodão (WWI, 2006). Contudo, a que contribui mais para a produção de biodiesel é a colza, cultivada principalmente na Europa, e que juntamente com o girassol, soja e a palma representam cerca de 85% da produção de biodiesel (Mittelbach e Remschmidt, 2004).

Em zonas temperadas, estas culturas têm menos produtividade do que as culturas que servem para produção de amido, como o milho e o trigo, mas como necessitam de menos tratamentos acabam por ter um balanço energético mais favorável. É por isso que em zonas tropicais algumas culturas para produção de óleos virgens conseguem ser muito produtivas (WWI, 2006).

Para além das culturas mais conhecidas, como as referidas na tabela 2.11, são conhecidas mais de 100 culturas originárias do Brasil com potencial para serem usadas para produção do biodiesel, sendo a maior parte delas da família da palma (WWI, 2006).

As microalgas são uma forma de aquacultura que envolve a produção de algas de onde se conseguem extrair alimentos ou outros produtos. São microrganismos unicelulares com o

potencial de, em larga escala, produzirem grandes quantidades de lipídios usados na produção de biodiesel (WWI, 2006). Em larga escala, conseguem-se produzir anualmente entre 46,8 m<sup>3</sup>/ha e os 140,5 m<sup>3</sup>/ha de lipídios (Oilgae, 2012).

Existem duas formas de se produzirem microalgas. Com o uso de lagoas com circulação fechada, onde se fazem crescer as algas mas que estão expostas à invasão por outras espécies e até mesmo por bactérias, o que faz com que o número de espécies que tenham tido sucesso na produção de biodiesel seja, até à data, pequeno. O custo baixo e a produção alta são as principais vantagens deste sistema. O outro sistema usado é fechado e isolado do meio exterior, onde se tenta produzir um ambiente ideal para o crescimento das algas, com o fornecimento de CO<sub>2</sub>, nutrientes, água e luz. Para isso usa-se um reactor tanques, mangas ou sacos de polietileno, ou então vidros ou tubos de plástico. Por razões económicas estes sistemas são pequenos, mas têm grandes vantagens como a protecção da espécie em crescimento do meio exterior, produção durante o ano inteiro, não competem com a agricultura para a produção de alimentos, não requerem zonas férteis ou água potável e têm uma produtividade superior às culturas tropicais (WWI, 2006).

Recentemente o interesse de produzir estes microrganismos num sistema integrado em centrais termoeléctricas aumentou, pois um dos principais nutrientes (CO<sub>2</sub>) para o crescimento das microalgas é produzido em grande escala nestes locais (Rutz e Janssen, 2008).

A gordura animal é um sub-produto da indústria animal e pesqueira, e também tem um potencial considerável para a produção de biodiesel devido ao seu baixo preço. São caracterizadas por terem grande quantidade de ácidos gordos saturados que resultam em metil-ésteres com fracas propriedades a baixas temperaturas, mas a alta saturação origina excelentes combustíveis devido ao valor energético e ao número de cetanos (Mittelbach e Remschmidt, 2004).

Contudo a descontinuidade da disponibilidade da matéria-prima é um dos seus principais problemas. Existem ainda os óleos usados, que são na sua grande maioria uma matéria-prima sem custos e que tem um impacto positivo no que respeita à valorização de resíduos. Estes óleos podem ser obtidos a partir de restaurantes, indústria alimentar e não alimentar.

Como exemplo de um bom sucesso deste aproveitamento, na cidade de Graz na Áustria, cerca de cinquenta autocarros são movidos com biocombustível originário do aproveitamento de óleos usados, e até à data sem qualquer tipo de problemas. Apenas há a salientar que a viscosidade e as características a baixas temperaturas são ligeiramente piores quando comparados com o biodiesel proveniente de óleos virgens (Rutz e Janssen, 2008).

### 2.6.2.1 Produção

O primeiro passo da produção é o de extração do óleo da matéria-prima. Existem dois modos de extração tendo em conta a escala de produção, uma industrial e outra em pequena escala. Na Industrial onde a produção é centralizada, a matéria-prima tem que ser pré-tratada.

No caso da Colza, as sementes têm que ser primeiro secas, mas só se forem armazenadas mais do que dez dias. Neste caso o teor em água tem que ser reduzido de 15% para 9% (Dreier e Tzscheutschler, 2001) e de seguida deverão ser limpas. No caso das sementes com tamanhos maiores, como é o caso das de girassol, estes tem que ser descascadas.

Após este pré-tratamento as sementes são esmagadas, e a temperatura e a humidade controladas. O controlo da humidade é importante, pois valores altos de humidade fazem com que a penetração de solventes seja difícil.

Mais uma vez no caso das sementes da colza, o resultante da compressão ainda contém cerca de 25% do total do óleo e como tal deverá ser novamente esmagado e adicionado solvente, que por norma é o hexano, que consegue extrair o óleo a temperaturas superiores a 80°C (Paul e Kemnitz, 2006).

O processo de extração de óleo de outras culturas pode sofrer algumas alterações, em que alguns processos terão que ser adicionados ou mesmo modificados. Como exemplo, algumas sementes têm que ser descascadas e outras não (Rutz e Janssen, 2008).

Para produção em pequena escala é utilizada a compressão a frio. Este processo é utilizado em quintas e cooperativas onde o óleo é extraído exclusivamente por acção mecânica com temperaturas máximas de 40°C. Os sólidos suspensos são removidos por filtração ou sedimentação. O resultante da compressão ainda tem cerca de 10% de óleo que é usado como forragens ricas em proteínas, (Paul e Kemnitz, 2006).

Devido aos custos elevados este tipo de extração é pouco usado, apesar de poder representar uma fonte extra de rendimentos e também servir de alimento para animais (Dreier e Tzscheutschler, 2001).

O processo da refinação é uma fase importante pois é aqui que são removidas substâncias indesejadas como os fosfatídeos, ácidos gordos livres, ceras, e corantes. Durante este primeiro processo a massa (4 a 8%) e a quantidade de solventes são reduzidos. É preciso ter em conta que as diversas fases do processo de refinação dependem da qualidade do óleo que se quer refinar (Rutz e Janssen, 2008) (Figura 2.7).

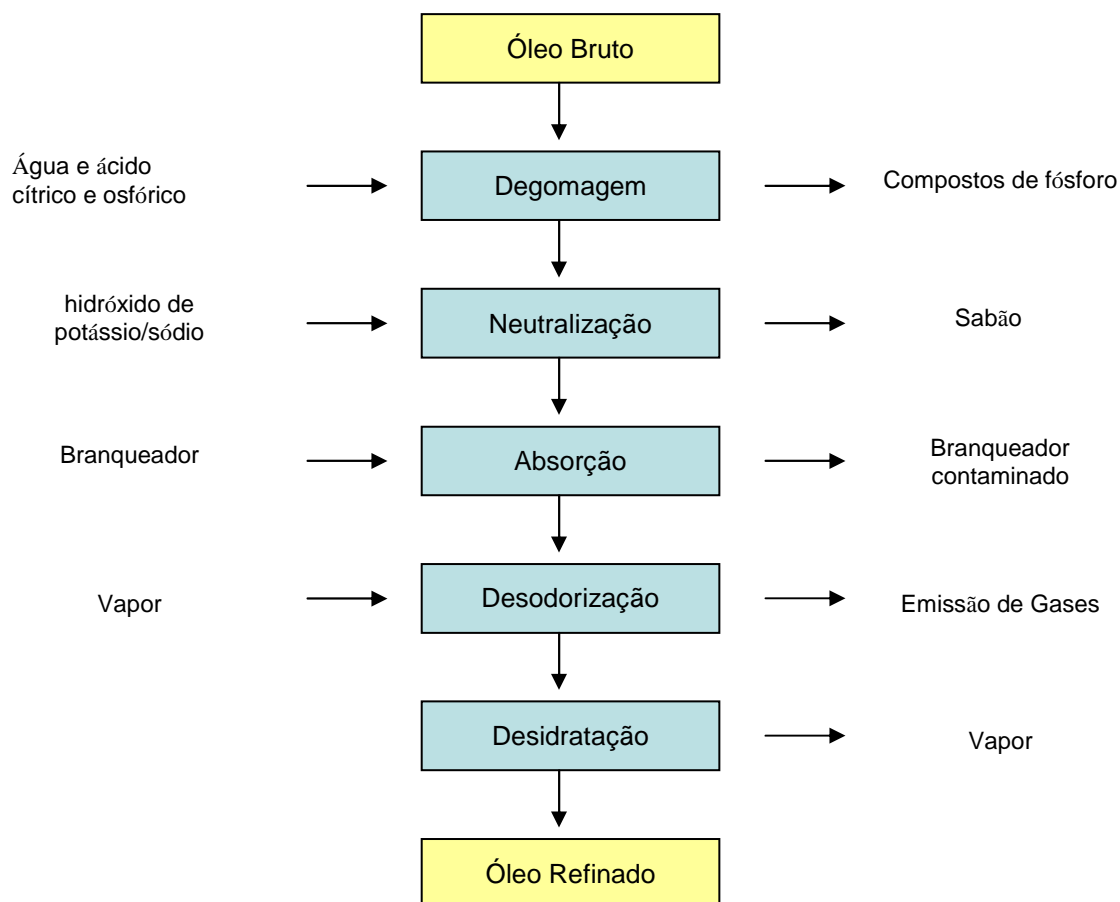


Figura 2.7 – Processo de refinação (Adaptado de Rutz e Janssen, 2008).

O primeiro passo do processo de refinação é a degomagem, em que são retiradas os fosfatídeos, que tornam o óleo turvo durante a armazenagem e promovem também a acumulação da água, (Mittelbach e Remschidt, 2004). Existem duas formas de realizar este processo, com o uso da água em que é adicionado água ao óleo entre 60 a 90°C e depois a mistura é centrifugada, separando-se a fase do óleo e da água. E também com recurso a ácidos como o ácido cítrico e o ácido fosfórico, (Mittelbach e Remschidt, 2004).

O segundo passo de refinação é a neutralização, onde se previne o desenvolvimento de ácidos gordos de menor qualidade. Aqui também o fenol, compostos por gordura oxidada é removido, permitindo uma maior produção de biodiesel durante a transesterificação.

No terceiro passo são removidas as substâncias indesejáveis e também os corantes, principalmente através de branqueadores, sílica em gel ou carvão activado, com o objectivo de aumentar a capacidade de armazenagem do biodiesel.

No quarto e no quinto passos, são removidas substâncias com odor e a água, respectivamente. No último passo a água é removida recorrendo à destilação a baixas temperaturas. (Mittelbach e Remschidt, 2004).

O processo mais comum de produção de biodiesel é transesterificação. Para obter um resultado satisfatório, os óleos deverão estar refinados de maneira a evitar a diminuição da

eficiência da reacção. Na reacção de transesterificação (Figura 2.8) o triglicérido reage com um álcool simples (metanol ou etanol) formando o biodiesel (metil ou etil éster, consoante o álcool usado) e também o glicerol. Os catalisadores bases são os mais utilizados (por exemplo o NaOH e KOH), mas também podem ser usados os catalisadores ácidos (como o HCl e o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), para além das enzimas (lipase). Os catalisadores mais eficientes são o KOH e NaOH. A catálise básica homogénea é a mais empregada comercialmente (Encarnação, 2008).

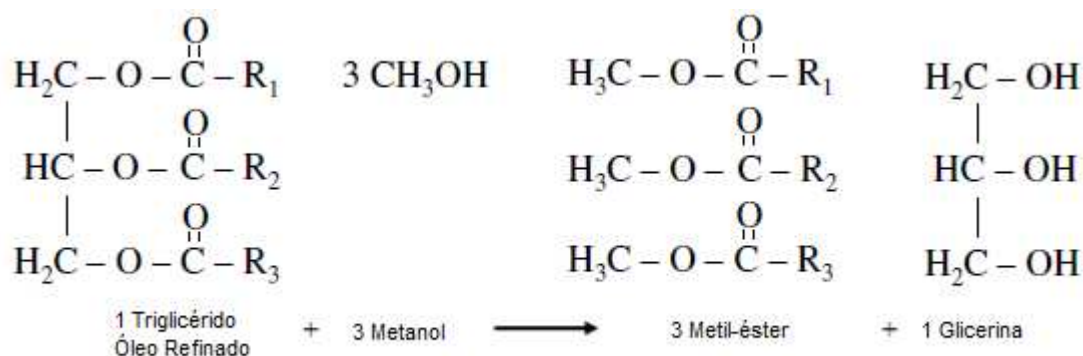


Figura 2.8 – Reacção de transesterificação, com recurso ao metanol (Rutz e Janssen, 2008).

Os produtos da reacção possuem duas fases distintas na qual a mais pesada é composta pela glicerina e a mais leve pelo biodiesel. Ambos estão contaminados com excesso de álcool, água e catalisador. A glicerina e o biodiesel são separados por decantação e/ou por centrifugação. O álcool é separado do biodiesel e da glicerina, e tratado de maneira a ser reaproveitado no processo. A glicerina bruta ainda apresenta água, álcool e impurezas inerentes à matéria-prima, podendo ser purificada para obter um valor de mercado mais favorável. Deverão ser retirados do biodiesel produzido, o catalisador, glicerol e álcool que possam ainda estar retidos no produto final através da lavagem com água. Essa água posteriormente também deverá ser removida quimicamente (Encarnação, 2008).

O uso de bioetanol, em substituição do metanol (derivado do petróleo), é cada vez mais um assunto de reflexão pois é mais amigo do ambiente e possibilita a produção de um combustível totalmente renovável. Para além disso o bioetanol é menos tóxico e faz com que aumente o número de cetanos, mas por outro lado este processo necessita de mais energia e levanta mais problemas na separação dos ésteres da glicerina, para além de ser mais dispendioso (Mittelbach e Remschidt, 2004).

O uso de catalisadores é explicado por razões económicas, pois não usar catalisadores torna este processo muito lento e as necessidades energéticas são maiores, para além de produzir ésteres mais pobres.

Os catalisadores mais usados são ácidos e bases, sendo estes últimos os mais utilizados, hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH), que possibilitam que o processo de transesterificação se dê a temperaturas mais baixas, (WWI, 2006).

Geralmente as características do biodiesel obtido variam mais do que o bioetanol, devido aos diferentes tipos de processos de produção e também de matéria-prima, ao contrário do bioetanol que é uma molécula específica (Rutz e Janssen, 2008) (Tabela 2.12).

Tabela 2.12 – Comparação das características do Biodiesel de diferentes proveniências com o Diesel comum (Adaptado de Rutz e Janssen, 2008).

	Densidade (Kg/l)	Viscosidade (mm <sup>2</sup> /s)	Ponto de Inflamação (°C)	Poder Calorífico (MJ/L)	Número de Cetano	Fuel Equival. (L)
<b>Diesel</b>	0,84	5	80	35,87	50	1
<b>Óleo de Colza</b>	0,92	74	317	34,59	40	0,96
<b>Biodiesel</b>	0,88	7,5	120	32,65	56	0,91
<b>BtL</b>	0,76	4	88	33,45	>70	0,97

### 2.6.2.2 Balanço Energético

O balanço energético relaciona a energia necessária para produzir a energia que se retira do combustível final. É determinada pelas energias fósseis introduzida para a produção de fertilizantes, agricultura, transporte e extracção do óleo. A tabela 2.13 mostra-nos os balanços energéticos entre diferentes tipos de biodiesel, e é de referir que quanto maior o valor, melhor o balanço energético (Rutz e Janssen, 2008).

Tabela 2.13 – Balanço energético de diferentes biodieseis com o Diesel (Adaptado de Rutz e Janssen, 2008).

<b>Matéria-Prima</b>	<b>Balanço de energia fóssil estimado</b>
<b>Biodiesel (Óleo de Palma)</b>	≈ 9
<b>Biodiesel (Óleos Usados)</b>	5-6
<b>Biodiesel (Soja)</b>	≈3
<b>Biodiesel (Girassol)</b>	≈3
<b>Biodiesel (Colza)</b>	1,9-2,9
<b>Biodiesel (Rícino)</b>	≈ 2,5
<b>Diesel</b>	0,8-0,9

É notável o elevado balanço energético positivo que o biodiesel tem com origem em óleos vegetais usados. Isto deve-se ao facto de não ser necessário contabilizar os fertilizantes utilizados, da colheita nem da extracção do óleo.



### 2.6.2.3 Emissões e Sustentabilidade

A emissão de G.E.E. depende principalmente da produção do combustível, das práticas agrícolas, da produtividade, da tecnologia usada. Segundo Sheehan *et al.* (1998), nos Estados Unidos mais de 78% de emissões de CO<sub>2</sub> são reduzidas quando se utiliza a soja e mais de 40% a 70% quando é utilizada colza.

As emissões da combustão do biodiesel são um resultado complexo, resultante da qualidade do combustível utilizado, do desenho e das condições do motor, que de uma maneira geral liberta menos poluentes quando comparadas com o diesel de origem fóssil (Figura 2.9) (WWI, 2006).

Como podemos constatar, quando utilizado em veículos pesados, as maiores reduções dão-se na libertação de hidrocarbonetos (HC) e também de monóxido de carbono (CO), havendo um aumento da libertação de óxidos de azoto (NO<sub>x</sub>) em cerca de 10%. Existem ainda outras vantagens ambientais como o menor impacto, que o biodiesel tem junto dos recursos hídricos e solo. Este é biodegradável em menos de metade do tempo quando comparado com o diesel normal (Zhang *et al.*, 1998).

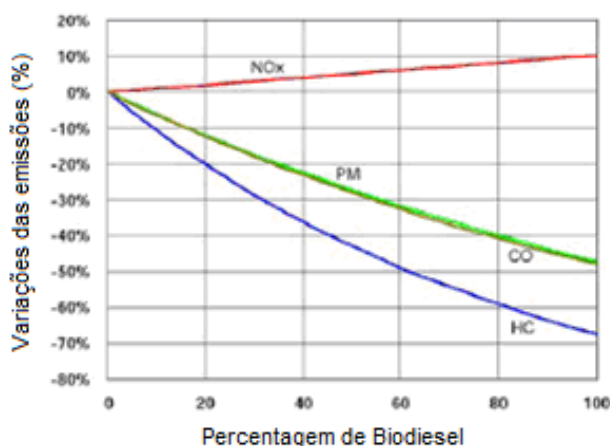


Figura 2.9 – Emissões de diferentes misturas de biodiesel (Rutz e Janssen, 2008).

No que respeita à solubilidade na água é de longe mais solúvel do que diesel fóssil, possibilitando a sobrevivência da fauna marítima aquando de um derrame. Contudo o consumo de água é cerca de 3 vezes superior, usada principalmente na lavagem das plantas e das sementes, bem como na remoção de impurezas do produto final (WWI, 2006).

### **2.6.3 BtL (Biomass to Liquid)**

Juntamente com GtL (Gas to Liquid) e CtL (Coal to Liquid), o BtL faz parte de um grupo de combustíveis sintéticos (Synfuel), que são relativamente novos.

A grande vantagem deste combustível (segunda geração) é o de poder ser produzido a partir de material cru, como a palha, resíduos de biomassa, ou culturas energéticas, sendo esta uma das principais vantagens deste processo. Enquanto que nos combustíveis de primeira geração são aproveitados apenas algumas partes da planta (principalmente a semente), nos de segunda geração toda a planta pode ser aproveitada, fornecendo maiores quantidades de matéria-prima que podem produzir 4000 l BtL por ha de terra cultivada (Rutz e Janssen, 2008).

### 2.6.3.1 Produção

A produção de BtL teve a sua origem em experiências para produção de CtL e também de GtL. A primeira produção de CtL em larga escala foi implementada em 1938 na Alemanha com o processo de Fischer-Tropsch. Estes combustíveis têm processos de produção muito semelhantes, mas só o BtL é renovável (Rutz e Janssen, 2008) (Figura 2.10).

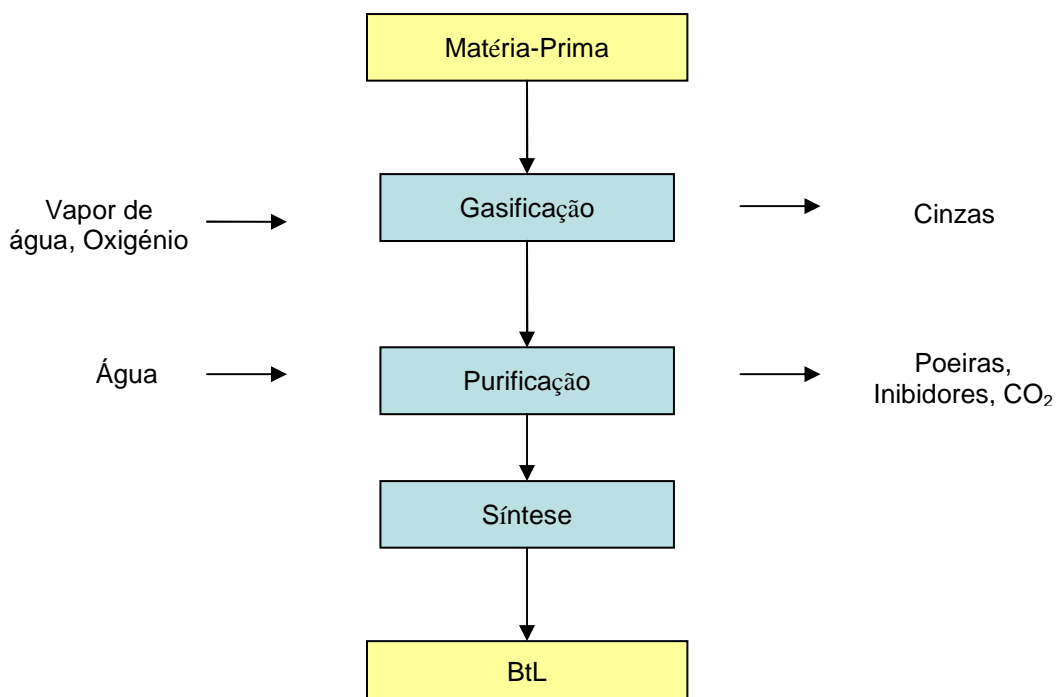


Figura 2.10 – Processo simplificado de produção de BtL (Rutz e Janssen, 2008).

A gasificação é o primeiro passo do processo, em que a biomassa é colocada no reator e quebrada para formar um gás sintético. Isto ocorre na presença de calor e pressão e adicionado oxigênio como agente oxidante (abaixo da proporção estequiométrica). O gás produzido é constituído principalmente por H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, e quantidades maiores de H<sub>2</sub> e CO são o objectivo. Isso é obtido com a ajuda da reforma do CH<sub>4</sub> e o CO é convertido em H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>. A redução de quantidades de gases inertes aumenta a reactividade do processo, e isso é feito com a redução do CO<sub>2</sub>, contudo esta redução é dispendioso (Vessia, 2005). Através do processo de Fischer-Tropsch o produto obtido é gasificado a temperaturas superiores a 1200°C e pressões de 80 bar, dando origem a um gás sintético que é constituído por H<sub>2</sub> e CO (Rutz e Janssen, 2008).

O segundo passo para a produção de BtL é a purificação. A condensação contínua de compostos orgânicos pode causar bloqueios, corrosão e redução de eficiência no gás final produzido, e como tal têm que ser removidos antes do processo de síntese. Esta remoção é

um dos aspectos técnicos mais importantes para a implementação do processo de gasificação para produção de BtL (Rutz e Janssen, 2008).

A síntese é o processo onde ocorre a produção do líquido final a partir do gás purificado, e este produto final pode ter propriedades do gásóleo ou do petróleo. O melhor processo para este fim é o de Fischer-Tropsch (FT). Aqui as partes reactivas (monóxido de carbono e hidrogénio) reagem com catalisadores para formar hidrocarbonetos. De maneira a maximizar este processo, as ceras formadas durante o processo de Fischer-Tropsch são novamente processadas usando técnicas de hidrocraqueamento (Rutz e Janssen, 2008).

#### 2.6.3.2 Propriedades e Emissões

As propriedades químicas dos BtL permitem uma eficiente e completa combustão com emissões reduzidas de gases. As propriedades do combustível obtido podem ser manipuladas consoante o seu destino final, através de mudanças de temperatura, pressão e uso de catalisadores distintos durante o processo de síntese e consequente pré-tratamento. Por exemplo, um maior número de cetano garante uma melhor combustão no motor. As emissões de óxidos de azoto ( $\text{NO}_x$ ) e de partículas podem ser reduzidas bem como as de enxofre. O BtL tem como origem matérias-primas renováveis e permite uma reduzida emissão de G.E.E.. Para além disso pode ser utilizado e aproveitado nos motores e infra-estruturas actualmente existentes, sem que seja necessário qualquer tipo de alteração (Rutz e Janssen, 2008).



### 3 Galp e a Refinaria de Sines

A origem da Galp remonta ao século 18 quando em Lisboa começa a existir a necessidade de a cidade ser iluminada com candeeiros a azeite. Do azeite ao carvão, da iluminação a gás ao gás natural passando pelo petróleo, passaram anos de evolução técnica, económica e social, que com o aparecimento das novas fontes de energia fez surgir uma serie de empresas que estão na origem da empresa (Galp, 2010).

A Galp Energia foi constituída em 22 de Abril de 1999 com o nome de Galp – Petróleos e Gás de Portugal, S.G.P.S., S.A. e com o objectivo de explorar os negócios do petróleo e do gás natural na sequência da reestruturação do sector energético em Portugal. A Galp Energia agrupou a Petrogal, a única empresa refinadora e a principal distribuidora de produtos petrolíferos em Portugal, e a Gás de Portugal, empresa importadora, transportadora e distribuidora de gás natural em Portugal. Em 1940 é inaugurada pela S.A.C.O.R. em Cabo Ruivo a primeira refinaria portuguesa, com capacidade para abastecer 50% do mercado através da produção de cerca de 300 mil toneladas/ano. Com o lançamento do projecto do Complexo Industrial de Sines em 1971 é adjudicada ao grupo S.O.N.A.P.-C.U.F. (Petrosul) a construção duma refinaria e duma fábrica de petroquímica de olefinas (Galp, 2010).

Em 1977 é criada a direcção de pesquisa e produção com o objectivo de participar nas concessões de áreas *onshore* em Portugal e de fazer o levantamento de oportunidades na pesquisa petrolífera em Angola. Em 1976 a Petrogal inicia os estudos para a definição da marca e do símbolo da empresa. A denominação comercial Galp é escolhida e o símbolo 'G' é lançado em 1978 (Galp, 2010) (Figura 3.1).



Figura 3.1 – Símbolo G da Galp (Galp, 2010).

No âmbito da redefinição da política energética nacional, em 1989, é criada a G.D.P. - Gás de Portugal, SA com a missão de fornecer gás natural ao país, com a construção de uma rede nacional de gasoduto de alta pressão entre Setúbal e Braga, numa extensão de 350 quilómetros. Em 1999, é constituída a Galp Energia (Figura 3.2), totalmente detida pelo Estado português, que agrega os negócios da Petrogal e da G.D.P. e é o veículo de reestruturação dos sectores do petróleo e do gás natural em Portugal. Em 2007, na Bacia de Santos no Brasil, é confirmada uma reserva que poderá situar-se entre os 5 e os 8 mil milhões de petróleo e gás natural, constituindo assim uma das maiores descobertas dos últimos trinta anos (Galp, 2010).



Figura 3.2 – Galp Energia (Galp, 2010).

A refinaria da Galp de Sines iniciou a sua actividade em 1978 e está localizada estrategicamente em Sines, a 150 quilómetros a sul de Lisboa, na mais movimentada rota mundial de petroleiros, o porto de Sines. Ocupa uma área de 320 hectares, com uma capacidade de armazenagem de 3 milhões de m<sup>3</sup>, dos quais 1,5 milhões de petróleo bruto e o restante de produtos intermédios e finais, como o gás, a gasolina, o gasóleo, etc. Dispõe de uma configuração processual orientada para a maximização da produção de gasolinas a partir da matéria-prima, dispondo, para isso, de uma unidade de conversão catalítica de destilados muito pesados, designada por *Fluidic Catalytic Cracking* (F.C.C.). A refinaria de Sines produz:

- Gasolina
- Gasóleo
- G.P.L. (gás de petróleo liquefeito)
- Fuelóleo
- Nafta (usada pela indústria petroquímica para fazer polímeros de onde são feitos os plásticos, as fibras para os tecidos e até a pastilha elástica)
- *Jet fuel* (combustível para aviões)
- Betume (para asfaltos e isolante)
- Enxofre (para produtos farmacêuticos, agricultura e branqueamento da pasta de papel).

É constituída por 27 unidades processuais. Na Fábrica I (Figura 3.3) distingue-se a Destilação Atmosférica e Fraccionamento, onde se dá a primeira separação nas seguintes fracções: gases e naftas, petróleo, gasóleo leve, gasóleo pesado e resíduo atmosférico. Destilação sob vácuo e oxidação de asfalto, onde é obtido gasóleo de vácuo e de resíduo utilizado na produção de asfaltos ou de fuelóleo de queima. O resíduo da unidade de destilação de vácuo pode ser oxidado na unidade de oxidação de asfalto obtendo-se características distintas, para fins específicos. Recuperação de enxofre, onde o gás proveniente do tratamento de gases por amina é conduzido à recuperação de enxofre, onde se processa, na presença de um catalisador, a sua reconversão em enxofre (Galp, 2010).

Esta unidade tem a sua existência fundamentada em razões ambientais, evitando que o anidrido sulfuroso resultante da queima directa de gases seja lançado na atmosfera. “Merox's” (G.P.L., isopentano, gasolina ligeira, petróleo) é promovida a extracção de mercaptanos (compostos de enxofre corrosivos e de mau cheiro) ou a sua conversão em dissulfuretos (Galp, 2010).



“Platforming” e a Regeneração catalítica contínua (C.C.R.) obtêm-se uma gasolina de elevado índice de octano. Para além daquela gasolina são obtidos: hidrogénio (utilizado posteriormente nas unidades de dessulfuração e de isomax) e, ainda propano e butano. “Hydrobons” (Nafta, Gasóleo pesado e ligeiro e gasóleo de vácuo) promove-se o tratamento de compostos sulfurados, azotados e oxigenados, em presença de um catalisador e em atmosfera de hidrogénio, de modo a remover aqueles contaminantes. No Reformador de Vapor é produzido hidrogénio essencial para as unidades de dessulfuração e Isomax, a partir de gás natural ou de nafta (Galp, 2010).



Figura 3.3 – Fábrica I, Refinaria de Sines (Galp, 2010).

A Fábrica II (Figura 3.4) distingue-se por ser constituída pela Destilação sob vácuo II, que tem como carga o resíduo atmosférico proveniente da destilação atmosférica a partir do qual se obtêm os seguintes produtos: destilado, gasóleo de vácuo e resíduo de vácuo.

O destilado depois de dessulfurado é enviado para a pool de gasóleos. O gasóleo de vácuo constitui a alimentação ao F.C.C. (craqueamento catalítico em leito fluidizado) e o resíduo de vácuo alimenta a unidade de *visbreaker* (viscorredução), onde é reduzida a viscosidade do resíduo de vácuo proveniente das unidades de vácuo I (em pequena percentagem) e vácuo II, o que é conseguido através de um processo de craqueamento térmico, que leva à transformação do resíduo de vácuo, obtendo-se assim os seguintes produtos: resíduo de *visbreaker*, gasóleo, nafta e off-gás. O “Cracking” Catalítico Fluído (F.C.C.) tem como carga o gasóleo de vácuo produzido nas unidades de vácuo I e II e, em menor percentagem, resíduo atmosférico de determinada qualidade que é segregado para este fim. A carga é transformada através de um processo de *cracking* catalítico (o catalisador sólido são partículas finamente divididas que têm comportamento de fluido) nos seguintes produtos: G.P.L. (Gás de Petróleo Liquefeito), gasolina, *swing-cut* (componente de gasóleo), L.C.O. (light cycle oil) e *slurry* (componente de fuelóleo). Este tipo de G.P.L. depois de tratado é separado em propileno e butileno. O primeiro é utilizado na indústria petroquímica e o segundo como carga à unidade de alquilação. A gasolina, que é o principal produto desta unidade (Galp, 2010).

A energia cinética dos gases provenientes da secção de regeneração do catalisador é aproveitada para gerar energia eléctrica numa unidade chamada *Power recover unit* - unidade

de recuperação de energia (P.R.U.). O valor nominal de produção de energia eléctrica é de 10MW. Na Alquilação, produz-se alquilado, que é utilizado como componente de gasolinas. Trata-se de um componente de muito boa qualidade devido essencialmente ao elevado teor de octanas, ausência de olefinas e aromáticos. A carga desta unidade é constituída por butileno proveniente da unidade F.C.C. e isobutano produzido nas unidades da Fábrica I (Galp, 2010).



Figura 3.4 – Fábrica II, Refinaria de Sines (Galp, 2010).

Existem ainda as utilidades, onde são produzidas e distribuídas por esta fábrica, com destaque para (Galp, 2010):

- Vapor a diversas pressões
- Energia eléctrica
- Água de refrigeração
- Ar comprimido geral e de instrumentos
- Fuelóleo tratado
- Água desgaseificada
- Água desmineralizada
- Tratamento de condensado
- Água bruta
- Água potável tratada.

A instalação está equipada com quatro caldeiras aquatubulares de 150 t/h que produzem vapor de 82 bar a 520°C. A subestação de interligação à rede eléctrica dispõe de dois transformadores de 60/10 kv e de 20 MVA. A rede de distribuição eléctrica é composta por cerca de vinte postos de transformação com os seguintes níveis de tensão: 10.000, 3.000, 380 e 220 V. Existem três torres de refrigeração dedicadas exclusivamente à unidade de alquilação (Galp, 2010).

A unidade de ar comprimido possui nove compressores e três secadores de ar.

A unidade de desmineralização possui quatro cadeias todas compostas de permutador de catiões, degasificadores, permutador aniónico e leito misto. A unidade de co-geração da

refinaria de Sines tem como objectivo produzir vapor e energia eléctrica para a refinaria exportando o remanescente para a rede eléctrica (Galp, 2010).

Esta central consome tanto gás natural como a cidade de Lisboa e contribui para uma significativa melhoria ambiental. E tem como principais indicadores:

- Potência Instalada: 82 MW
- Investimento: €73 milhões
- Consumo de gás natural: 250 mm<sup>3</sup>/ano
- Produção anual de vapor: 1,8 Mt
- Produção de electricidade: 668 GWh/ano
- Emissões evitadas: 500.000 t/ano de CO<sub>2</sub> a nível nacional
- Redução no consumo de energia primária: -23 %

Esta unidade permite diminuir a produção de vapor, aumentar e exportar energia eléctrica bem como aumentar a eficiência da produção de energia eléctrica até aos 83 % e do ciclo combinado até aos 72 %. Valores que, antes desta unidade funcionar, rondavam os 66 % e 64 % respectivamente (Galp, 2010).



### **3.1 Conversão da Refinaria de Sines – Construção da Fábrica III**

O projecto de conversão visa ajustar o perfil de produção às necessidades do mercado ibérico, onde actualmente existe um défice de gasóleo, maximizando a produção anual de diesel e diminuindo a produção de fuelóleo. A conversão de fuelóleo para gasóleo impõe-se não só pela transferência, que se prevê duradoura, da procura de gasolina para a procura de diesel (dieselização do mercado), mas também pelo diferencial de preço nos mercados internacionais entre o gasóleo e o fuelóleo, a favor do primeiro. Ao mesmo tempo, o consumo do fuelóleo tem tendência a diminuir por ser menos amigo do ambiente. A maior utilização de crudes pesados, disponíveis no mercado a preços mais baixos, irá reduzir os custos com matéria-prima.

O projecto de Conversão da Refinaria de Sines implicará um investimento de cerca de €1.300 milhões que em conjunto com a refinaria de Matosinhos totaliza 1,8 mil milhões de euros. Acrescenta à produção actual cerca de 2,5 milhões de toneladas de gasóleo, anulando as necessidades de importação de desde produto, e reduz as de nafta e propano, equilibrando a balança comercial portuguesa com a redução de 450 milhões de euros anuais em importação (Galp, 2007).

A reconfiguração processual irá, por um lado, reforçar a complementaridade operacional das duas refinarias e criar um sistema refinador plenamente integrado, com trocas de produtos entre as duas refinarias e, por outro, dotar de uma maior flexibilidade as unidades do aparelho refinador, permitindo alterações do perfil de produção para uma resposta mais rápida a alterações da procura de produtos refinados.

Consistirá na construção de uma nova unidade de hidrocrackeamento de gasóleo pesado (*Hydrocracker*) para a produção de gasóleo e de *jet*. Esta unidade permitirá um aumento da produção de gasóleo através da conversão profunda de fracções mais pesadas das ramas. Esta tecnologia irá tornar mais flexível a escolha do tipo de rama a tratar e permitirá que sejam adquiridas ramas mais pesadas para processamento na coluna de destilação.

Este processo é constituído pela combinação de duas fases, o *cracking* catalítico e a hidrogenação, em que são convertidos óleos pesados em compostos leves de alta qualidade como a gasolina, nafta, *jet*, querosene, diesel e hidroceras, que podem ser usadas na indústria petroquímica. Nestas fases são usadas pressões e temperaturas altas que rodam os 1000-2000 psi e 750°-1500°F, respectivamente, catalisador e hidrogénio. Os produtos finais obtidos dependem da qualidade da matéria-prima, do catalisador usado e das condições do processo (Criterion, 2005). A nafta produzida na refinaria de Sines será enviada para o Porto como matéria-prima da fábrica de aromáticos, o que será mais um elemento de integração entre as duas unidades.

Para além desta unidade principal, será construída uma unidade de *Steam Reformer* para produção de hidrogénio e uma unidade de recuperação de enxofre dos gases produzidos, ambas necessárias para o funcionamento do *hydrocracker*. Estas unidades irão implicar a construção de sete novos tanques e a adaptação dos sistemas de utilidades (água, vapor, energia eléctrica e ar comprimido), bem como do sistema de efluentes para recepção e envio

para a ETAR em condições ambientalmente adequadas. As novas instalações irão ocupar uma área de 28 hectares nos novos terrenos do complexo de Sines (Galp, 2010).

#### **4 Higiene e Segurança no Projecto de Conversão de Refinaria de Sines.**

O desenvolvimento deste projecto exige a construção de diversas estruturas de diferentes áreas como:

- Obra Civil (Edifícios como Subestações, Salas de controlo, Valas, Sapatas, Bacia de Tempestade)
- Estruturas Metálicas (*Rack* 's, Estruturas de acesso, etc)
- Construções Específicas (Tanques, Fornos, etc.)
- Tubagem
- Andaimos
- Electricidade e Instrumentação.

Especificamente, o contrato de Electricidade e Instrumentação tem como principais tarefas:

- Passagem de cabos (Instrumentação, Sinal, Multicabos, Media Tensão)
- Montagem de Suportes e Esteiras para passagem de Cabos
- Colocação de Equipamento de Controlo e de apoio (Armários, Salas de controlo, UPS, Baterias)
- Instalação de Instrumentação (Medidos de Caudal, Temperatura, Pressão, Caudal, Válvulas de Controlo)
- Ligações Eléctricas

Estas tarefas estão dispersas pelas áreas assinaladas na figura 4.1 (P.S.S.O., 2010). As principais unidades abrangidas são:

- Subestações 52, 53 e 54,
- Alquilação (Desisobutanizador),
- Utilidades (Compressores),
- Crude,
- Pastilhadora,
- SRU (Unidade de Recuperação de Enxofre),
- Tanques (424, 425, 426, 427, 516, 517 e 266),
- Água Bruta,
- Água Desmineralizada,
- Movimentação de Produto (Passagem de Cabos).

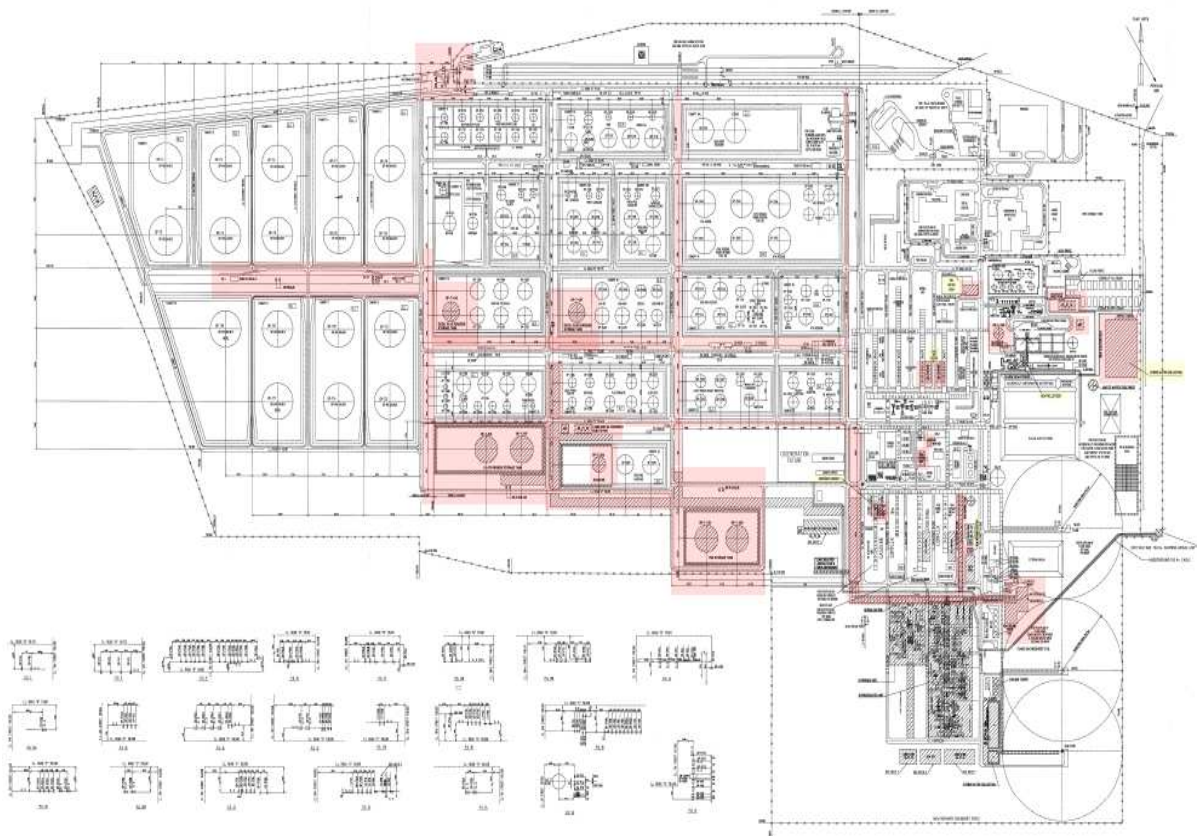


Figura 4.1 – Mapa da Refinaria da Galp – Sines (P.S.S.O., 2010).



#### **4.1 Objectivos**

O principal objectivo em matéria de Higiene e Segurança será o de levar a cabo este contracto, sem a ocorrência de acidentes incapacitantes e/ou danos patrimoniais significativos, sendo deste modo fundamental:

- a) Incutir e desenvolver em todos os trabalhadores, que venham a trabalhar na expansão da refinaria (contratos C1/C3), uma atitude pró-activa na luta contra a sinistralidade laboral.
- b) Regular todas as acções preventivas com vista à protecção da saúde e integridade física dos trabalhadores através da melhoria das condições de trabalho.
- c) Alcançar uma Prevenção integrada que cubra todos os riscos profissionais, e que a partir de uma atitude pró-activa, vigie e controle o conjunto de factores que possam afectar a saúde do trabalhador e a própria Empresa, promovendo todas as acções que possam contribuir para a melhoria das condições de trabalho e definitivamente, a melhoria de qualidade de vida no trabalho.
- d) Estabelecer normas de actuação técnicas, baseadas no estudo das características próprias e específicas dos trabalhos de expansão com o objectivo de eliminar os riscos técnicos derivados dos trabalhos que se estão a realizar e prevenir actos inseguros.

#### **4.2 Funções e responsabilidades dos Técnicos de Segurança**

As principais funções e responsabilidades do Técnico de Segurança (T.E.), de acordo com o Plano de Segurança e Saúde, são:

- Estar presente nas áreas de trabalho da Entidade Executante (E.E.).
- Estar disponível para as reuniões programadas ou especiais se necessário.
- Verificar a adequação do plano de segurança, saúde e ambiente.
- Preparar e colocar sinalização e informação de segurança.
- Elaborar todos os relatórios e documentação sob a sua responsabilidade.
- Manter a documentação de segurança organizada, disponível e actualizada.
- Certificados e relatórios de formação, inspecções, acidentes, incidentes, entre outros.
- Certificados dos diversos equipamentos e maquinas, seguros, manuais de operação, entre outros.
- Implementar medidas de prevenção nos procedimentos e instruções referentes aos trabalhos que se executem na área da sua competência.
- Zelar pelo cumprimento dos referidos procedimentos por parte dos trabalhadores, assegurando que estes desenvolvem a suas actividades nas devidas condições de segurança.

- Analisar os trabalhos que se executem na sua área de competência, detectando possíveis perigos ou irregularidades e sugerir medidas para a sua correcção, controlo ou minimização.
- Vigiar com especial cuidado, as situações críticas que possam surgir, seja durante a realização de trabalhos novos ou rotineiros e adoptar medidas correctivas imediatas.
- Avaliar periodicamente as condições do ambiente de trabalho da sua área de responsabilidade, visando assegurar condições adequadas para a realização dos trabalhos.
- Investigar os acidentes e incidentes que ocorram na sua área, de acordo com o procedimento estabelecido.
- Efectuar o controlo estatístico dos acidentes de trabalho.
- Formar os trabalhadores sobre a forma correcta de execução dos trabalhos a realizar. Esta formação será importante sobretudo para os trabalhadores novos, trabalhadores que tenham mudado de posto de trabalho ou que tenham que efectuar novas tarefas.
- Promover comportamentos e atitudes correctas para evitar actos inseguros e para a correcta utilização dos equipamentos de trabalho e de protecção individual.
- Fomentar a participação, o interesse e a cooperação dos trabalhadores na acção preventiva.
- Promover e realizar as acções preventivas previstas, de acordo com o estabelecido no Plano de Segurança e Saúde da Obra.
- Informar as chefias intermédias das anomalias encontradas nos trabalhos ou nas áreas de responsabilidade destas, para que se possa proceder e adoptar as medidas correctivas necessárias e adequadas.
- Manter informado o Chefe de Projecto, sobre o decurso dos trabalhos e actividades da empresa, na perspectiva da prevenção de acidentes.
- Apoiar o responsável de segurança e os seus colegas de trabalho.
- Ordenar a paragem dos trabalhos quando não estão a decorrer de acordo com o Plano de Segurança e Saúde da Obra (P.S.S.O.) ou com as medidas preventivas de segurança previstas.
- Manter actualizada a documentação, plano de emergência, plano de segurança, entre outros.
- Desenvolver os esforços necessários para levar a cabo os objectivos propostos em materiais de segurança que derivem da aplicação deste Plano de Segurança.

A Entidade Directora (E.D.) ou o Dono de Obra/Coordenador de Segurança em Obra (D.O./C.S.O.) reserva-se o direito, de em função dos riscos envolvidos, exigir a presença permanente de mais T.S. à E.E., tendo o mínimo previsto (P.S.S.O., 2010) (Tabela 4.1).

Tabela 4.1 – Relação dos Trabalhadores por Técnico de Segurança (P.S.S.O., 2010).

<b>Nº de Trabalhadores</b>	<b>Nº de Técnicos de Segurança</b>
0 a 24 trabalhadores	1 T.S. sem exclusividade na Obra
25 a 50 trabalhadores	1 T.S. com exclusividade na Obra.
51 a 100 Trabalhadores	2 T.S. com exclusividade na Obra
Fracção de 50 trabalhadores	1 T.S. por fracção com exclusividade na Obra

De acordo com os requisitos legais os T.S. serão Técnicos de Higiene e Segurança no Trabalho, de Nível III ou V. Todas empresas, contratadas a realizar trabalhos no Projecto de Conversão da Refinaria de Sines, deverão nomear obrigatoriamente um Responsável de Higiene e Segurança (R.H.S.) e possuir T.S. suficientes para os trabalhos/frentes. Tomando em consideração que poderão existir trabalhos que sejam executados em regime de 24h sobre 24h e que cada colaborador só poderá permanecer em obra máximo de 12h por dia (8h se for um trabalho nocturno) (Decreto-Lei nº 273/2003).

#### **4.3 Obrigações e Proibições do Projecto**

Para o pessoal envolvido na execução das tarefas do projecto é obrigatório:

- 1)** Usar devidamente os Equipamentos de Protecção Individual (E.P.I.'s) normalmente distribuídos (capacete, fato de trabalho, calçado de segurança, luvas e óculos de protecção), ostentando o logótipo da respectiva empresa em local visível, sem quaisquer outras inscrições. No caso de efectuar trabalhos no interior da refinaria de Sines terá de ser usado calçado S3, e a roupa de trabalho terá de ser justa ao corpo, em tecido ignífugo, anti estático (aprovado pela refinaria de Sines) ou qualquer outro que o D.O. venha a exigir;
- 2)** Respeitar a sinalização existente, de segurança ou protecção;
- 3)** Respeitar todas as normas de Segurança em vigor;
- 4)** Obter, nos casos aplicáveis, uma Autorização de Trabalho, antes do início do mesmo;
- 5)** Efectuar a limpeza do local do trabalho, no final de cada dia de trabalho e após a conclusão do mesmo;
- 6)** Acatar as instruções que sejam fornecidas pelo pessoal da E.D. e D.O.;
- 7)** Usar o cartão de identificação em local visível;

Para as pessoas envolvidas na execução das tarefas do projecto é proibido:

- 8)** Fumar, fazer lume ou possuir isqueiros ou fósforos nas zonas de construção assinaladas no local (nas restantes zonas é permitido fumar) e no interior da Refinaria de Sines (com excepção das zonas devidamente assinaladas para o efeito);
- 9)** Utilizar calçado com protectores metálicos, pregos ou cardas;
- 10)** Fazer utilização de telefone móvel no interior da refinaria de Sines, nas zonas de construção do estaleiro (com excepção de supervisores e encarregados);
- 11)** Parar uma viatura a menos de 10 metros de distância dos equipamentos de segurança (hidrantes, extintores, lava-olhos, etc.);
- 12)** Efectuar manobras perigosas, com veículos (ex. circulação em sentido proibido, excesso de velocidade, etc.);
- 13)** Realizar fotografias e/ou filmagens, sem a competente autorização do D.O.
- 14)** A entrada ou o simples atravessamento das unidades processuais, a todo o pessoal que nelas não trabalhe;
- 15)** O transporte de pessoas penduradas em estribos, pára-choques e guarda-lamas de qualquer veículo;
- 16)** A permanência nas instalações do estaleiro as pessoas com uma taxa de alcoolemia superior a 0,5 g/L. Para taxas entre os 0,1 e os 0,5 g/L, o trabalhador fará uma contraprova passados 30 minutos, e se reduzir abaixo de 0,1 g/L poderá voltar ao trabalho (excepto se realizar tarefas que acarretem riscos especiais, aí necessita de 0,0 g/L como valor máximo);
- 17)** A permanência nas instalações do estaleiro, a pessoas que apresentem sintomas de perturbação mental ou de toxicodependência;
- 18)** A permanência nas instalações do estaleiro, fora do horário normal, sem autorização;
- 19)** A entrada/saída de materiais sem a devida declaração;
- 20)** A troca de cartões de identificação, entre pessoas;

No que respeita à utilização e circulação de veículos é obrigatório:

- 1)** Ter a instalação eléctrica em boas condições e todos os faróis e farolins intactos;
- 2)** Ter a instalação mecânica em boas condições de funcionamento;
- 3)** Os veículos ou máquinas equipadas com motores de combustão, que se destinam a aceder às zonas de construção do Estaleiro "*delimitadas*" e ao interior da R.S., possuírem um tapachamas a proteger a saída do tubo de escape para a atmosfera;
- 4)** Ter extintor;

Considerando que algumas infracções são mais graves do que outras apresenta-se na tabela 4.2, a graduação das penalizações que serão aplicadas (P.S.S.O., 2010).

Tabela 4.2 – Infracções e penalizações (P.S.S.O., 2010).

	Pontos não cumpridos	Infracções Registadas	Penalizações
Pessoas	1), 2), 3), 4), 5), 6), 7), 11), 12), 13), 14), 15), 16), 17), 18)	1ª Infracção	O trabalhador é admoestado.
		2ª Infracção	O trabalhador fica impedido de entrar nas instalações durante 1 dia.
		3ª Infracção	O trabalhador fica impedido de entrar nas instalações.
Pessoas	8), 9), 10), 19), 20)	1ª Infracção	O trabalhador fica proibido de entrar nas instalações.
Veículos	1), 2), 3)	1ª Infracção	O veículo/máquina fica impedido de entrar nas instalações durante 1 dia.
		2ª Infracção	O veículo/máquina fica impedido de entrar nas instalações durante 7 dias.
		3ª Infracção	O veículo/máquina fica impedido de entrar nas instalações.

#### 4.3.1 Requisitos Documentais de Acesso de Empresas e trabalhadores.

De acordo com o D.L. nº 273/2003 a documentação, referente às empresas e trabalhadores independentes, terá que ser fornecida com uma antecedência de cinco dias úteis antes da sua entrada em obra, tempo este necessário para a sua análise, aprovação e introdução de dados por parte das E.D. e comunicação ao C.S.O.

Antes da entrada em obra de qualquer empresa ou trabalhador independente a E.D. comunica ao C.S.O./D.O. que a respectiva documentação se encontra disponível para consulta, caso o C.S.O. ou D.O. desejem verificar a sua conformidade.

Abaixo apresenta-se a documentação mínima para a entrada em obra de qualquer empresa, trabalhador, veículo ou equipamento. Até que a documentação esteja toda presente em estaleiro, qualquer empresa, trabalhador, veículo ou equipamento devem ser impedidos de

entrar em obra, não dando o E.D. autorização para a sua entrada às portarias existentes em obra.

As listas que se apresentam identificam a documentação necessária, mas não são limitativas, podendo exigir-se outra documentação, dependendo do tipo de empresa, origem da empresa e meios, entre outros:

#### **Empresas:**

- Denominação e objecto social;
- Número de pessoa colectiva;
- Data prevista de entrada e saída do local;
- Horário de trabalho, com comprovativo de envio ao A.C.T.;
- Apólices de seguro Autoridades para as Condições de Trabalho (A.C.T) e responsabilidade civil, e os respectivos comprovativos de pagamento actualizados;
- Número e declaração de conformidade da segurança social, com indicação de situação contributiva regularizada;
- Número e declaração de conformidade das finanças, com indicação de situação contributiva regularizada;
- Folha de remuneração da Segurança Social (a entregar mensalmente);
- Representante da Empresa em estaleiro;
- Contrato através do qual a empresa entra em obra;
- Declaração Modelo 4 referente a trabalhadores imigrantes;
- Adesão ao P.S.S.O. da E.E., verificado pela E.D., validado tecnicamente pelo C.S.O. e aprovado pelo D.O.;
- Contratos de trabalho dos trabalhadores estrangeiros;
- Certificados aplicáveis à actividade (Alvará ou declaração equivalente emitida pelo I.N.C.I.);
- Currículos dos Responsáveis de Segurança bem como Directores/Coordenadores Técnicos, para aprovação.

#### **Trabalhadores:**

- Bilhete de identidade;
- Cartão de Segurança Social;
- Cartão de contribuinte;
- Ficha de aptidão médica. No caso de empresas portuguesas deve ser passada por empresa habilitada perante o A.C.T., totalmente preenchida, inclusive com a assinatura do Responsável de Recursos Humanos da empresa. No caso de Montador de Andaimos ou de

trabalhador que vá executar trabalhos em altura, ou trabalhar em espaços confinados, a Ficha de Aptidão Médica terá de identificar que aquele pode executar “Trabalhos em Altura” ou trabalhos em “Espaços confinados”;

- Data de entrada ao serviço;
- Categoria profissional;
- Funções em obra;
- Registo de entrega de E.P.I.'s;
- No caso de Conductor/Manobrador o C.A.P. respectivo (no caso de o manobrador só desenvolver actividade no estaleiro, terá de possuir formação certificada por entidade certificada para o efeito, e todo o processo alternativo, entregue e aceite pelo departamento de documentação de H.S. das T.R.).
- No caso de estrangeiros, passaporte com visto de permanência actualizado ou comprovativo em como têm a sua situação regularizada perante o S.E.F..

#### **Veículos:**

- Documento Único Automóvel ou Livrete;
- Ficha de Inspeção Técnica actualizada por entidade acreditada;
- Apólice de Seguro da viatura e cópia do último recibo;
- Apólice de Seguro de Responsabilidade Civil Automóvel, no valor 50.000.000 € e cópia do último recibo;
- Outros certificados de equipamentos do veículo, quando aplicável;
- Lista de todos os condutores autorizados.

#### **Máquinas:**

- Certificado C.E. das características técnicas;
- Inspeção Técnica da Máquina por entidade acreditada válido, quando aplicável e Verificação de acordo com o Decreto-Lei nº 50/2005 (obrigatório);
- Apólice de Seguro da máquina e cópia do último recibo;
- Seguro de Responsabilidade Civil, no valor 50.000.000 € e cópia do último recibo;
- Lista de manobreadores autorizados com respectivos certificados;
- Livro de inspeções e manutenções de acordo com o Decreto-Lei nº 50/2005 e instruções de fabricante;
- Outros documentos, certificados de calibração e conformidade das células de carga, diagramas de carga/distância/ângulo, entre outros;
- Manual de Utilização da Máquina/Equipamento.

Sem a apresentação e aprovação desta documentação, a E.E. não será autorizado a iniciar qualquer trabalho.

#### **4.4 Protecções Colectivas e Individuais**

##### **4.4.1 Protecções Colectivas**

Será sempre dada prioridade ao uso de protecções colectivas, já que a sua eficácia é muito superior à das protecções individuais. Sem excluir o uso destas últimas e em função dos riscos previstos, de acordo do P.S.S.O., deverão ser consideradas as seguintes protecções colectivas:

##### **Perigos Gerais**

- Delimitação e sinalização de zonas com risco de queda de objectos;
- Instalação de vedações ou guarda corpos e rodapés em redor de aberturas, escavações ou plataformas onde possa ocorrer a queda pessoas ou de objectos sobre pessoas;
- Em zonas de circulação obrigatória de trabalhadores, e onde houver risco de queda de objectos em altura, serão instalados toldos ou redes;
- Montar-se-ão corrimãos resistentes nas plataformas ou aberturas, evitando assim a possível queda de pessoas;
- Os materiais e as ferramentas auxiliares (cabos, mangueiras, etc.) serão arrumados, deixando as zonas de circulação livres, a fim de evitar tropeções e queda de pessoas;
- Nos postos de trabalho em que exista o risco de projecção (de partículas ou radiações visíveis) para terceiros, serão colocados biombos opacos de material não inflamável.

Para extinguir possíveis focos de incêndio, por projecção de partículas incandescentes em trabalhos de corte e soldadura, serão tomadas as seguintes medidas:

- Retirar, na zona de queda de projecções de partículas incandescentes, todos os materiais combustíveis;
- Proteger com manta ignífuga os materiais e equipamentos que não possam ser retirados;
- Dispor de extintores portáteis de pó químico polivalente;
- Respeitar a sinalização e limites de velocidade estabelecidos para a circulação de veículos nas vias internas de circulação.

Para cada actividade a desenvolver, a E.E. efectuará um Procedimento Especifico de Segurança (P.E.S.), onde estarão contempladas as protecções colectivas e individuais para essa actividade.



### **Sinalização normalizada de segurança**

Serão colocados nos locais de trabalho, ou nos seus acessos ou onde seja necessário advertir para perigos específicos, recordando a obrigação de usar determinadas protecções, estabelecendo proibições ou informando de situações que exijam o uso de meios de segurança, independentemente da sinalética já existente.

### **Delimitação de áreas**

Será efectuada para limitar zonas de trabalho ou de circulação em que exista o risco de queda de objectos, de projecção de materiais ou outros.

### **Barreiras de delimitação e protecção**

Poderão ter 100 cm com uma guarda intermédia aos 50 cm de altura, ou então 90 cm com a respectiva protecção intermédia aos 45 cm. Ambas terão que ter rodapé de protecção. Serão construídas à base de tubos metálicos. Terão bases adequadas para manter a sua verticalidade.

### **Andaimes**

- Todos os andaimes acima dos 1,8 metros de altura terão de estar equipados com uma plataforma de trabalho equipada com dois corrimãos, instalados aos 45/50 e 90/100 cm (respectivamente), bem como o respectivo rodapé;
- Qualquer andaime que não esteja a ser utilizado e esteja a aguardar a próxima fase dos trabalhos, é marcado com uma “Etiqueta de cor vermelha” com a inscrição “Não Utilizar”, e reinspeccionado antes do reinício dos trabalhos;
- Antes de utilizar um andaime, os trabalhadores terão de verificar se este possui uma “Etiqueta de cor verde” com a inscrição “Aprovado para utilização” e o formato das etiquetas terá de ser aprovado pela E.D./C.S.O./D.O.;
- Sem prejuízo do anterior, todos os andaimes terão de estar de acordo com a “NPG - 016 Requisitos para Trabalhos em Altura”, sendo obrigatório que a empresa montadora destes equipamentos seja previamente aceite pela E.D. A empresa montadora terá que cumprir a legislação aplicável para esta actividade específica e que os andaimes possuam homologação de acordo com as normativas europeias e o certificado de homologação dos andaimes tem de ser facultado à E.D..

- É obrigatório o uso de arnês em todos os trabalhos de montagem e desmontagem de andaimes;
- Os andaimes com altura superior a 25 metros e plataformas suspensas, bem como outros em que a E.D. ou o D.O./C.S.O. assim o exijam, terão de possuir cálculos de estabilidade e certificados de conformidade aprovados por uma entidade independente e certificada.

### **Andaimes Suspensos**

Na utilização de andaimes suspensos terão que ser observados os seguintes requisitos:

- Serem montados por pessoal habilitado;
- Serem verificados e garantida a sua estabilidade antes da utilização;
- Todos os aparelhos e equipamentos terão que possuir o respectivo certificado;
- Os cabos terão que estar em perfeitas condições, e com ganchos de segurança e de fecho nas extremidades;
- Uma vez posicionado o andaime, a plataforma terá que ser fixa a um elemento estável da estrutura, sempre que for possível;
- Os trabalhadores em andaimes suspensos terão que usar um arnês de segurança que esteja enganchado num elemento estável e independente;
- A plataforma de trabalho terá que ser mantida limpa e arrumada e conter somente os elementos essenciais necessários para garantir a continuidade do trabalho.

### **Cogumelos**

Serão colocados “cogumelos” sempre que exista a necessidade de proteger extremidades dos ferros que estejam desprotegidos.

### **Extintores**

Serão adequados em capacidade à dimensão e tipo de fogo previsível. Serão revistos e etiquetados de acordo com as normas vigentes. Instalar-se-ão extintores de incêndio, pelo menos nos seguintes locais:

- Vestiários;
- Escritórios, independentemente da empresa que os utilize seja a principal ou subcontratada;
- Nos veículos motorizados;
- Na periferia de trabalhos que envolvam fogos nus, capazes de originar focos de incêndio;
- Máquinas.

## **Instalações eléctricas provisórias**

- Toda a instalação provisória que se realize partirá de um quadro principal, que incluirá um interruptor geral omnipolar, de corte visível, uma protecção contra sobrecarga e curto-circuitos e uma protecção contra contactos indirectos. Para a protecção contra contactos directos dispor-se-á de uma tomada de terra e um interruptor diferencial que poderá ir até 30mA de sensibilidade;
- Os quadros de distribuição disporão de um interruptor geral de corte e de um número de saídas independentes, protegidas individualmente contra sobrecarga, curto-circuito (interruptores magneto térmicos) e contacto eléctrico indirecto (interruptor diferencial de 100mA nos circuitos de 380V e de 30mA nos de 220V). Em caso de se tratar de uma só carga a alimentação poderá sair directamente do quadro principal, sem passar pelo de distribuição, desde que existam as protecções adequadas;
- Os quadros de distribuição terão saídas de 24V, para a iluminação;
- Os geradores autónomos terão o neutro ligado à terra e um dispositivo automático que pare o gerador, em caso de se produzir um defeito de fase na própria máquina;
- Antes de serem ligados serão inspeccionados pelo responsável da electricidade, da E.D..

## **Interruptores diferenciais e tomadas de terra**

A sensibilidade mínima dos interruptores diferenciais será de 30mA para iluminação e de 30mA para energia. A resistência das tomadas de terra terá como máximo, a que garantir de acordo com a sensibilidade do interruptor diferencial, uma tensão máxima de contacto de 24 V. A sua resistência será medida periodicamente.

## **Máquinas**

Toda a máquina que entre no complexo, deverá ter marcação C.E., ter na sua constituição uma cabina de protecção anti-volta e anti-impacto, deverá ser acompanhada do comprovativo da última revisão efectuada, e do seu plano de revisões periódicas de acordo com a legislação vigente. As máquinas móveis terão iluminação adequada, sinalização acústica de marcha atrás, luz rotativa na cabine, assim como deverão estar equipadas com cintos de segurança. Não é permitida a utilização de aparelhos de som, rádios ou similares, na cabina das máquinas móveis. Todas as partes móveis das máquinas, que possam entrar em contacto com o operário, terão protecções que evitem o referido contacto.

## **Arrumação e limpeza nos locais de trabalho**

Nenhum trabalho deve ser iniciado ou dado como concluído enquanto o local de trabalho não se encontrar em boas condições de limpeza e arrumação. Devem manter-se devidamente arrumadas as peças, ferramentas, materiais, acessórios, equipamentos e resíduos que vão ser utilizados ou são resultado do trabalho, de forma a evitar que os mesmos, impeçam as vias de circulação ou ponham em risco a segurança das outras pessoas. É expressamente interdito o abandono de trapos, desperdícios, madeiras ou qualquer outro tipo de resíduos fora dos contentores específicos e existentes para o efeito, devendo ser efectuada a sua separação de acordo com a sua natureza.

## **Linhas de vida**

É obrigatória a sua instalação para a realização de trabalhos em altura, quando não existirem pontos de ancoragem adequados para a fixação do arnês de segurança. Todas as linhas de vida têm de ser aprovadas pela E.D..

## **Redes**

Sempre que não seja possível a interdição da passagem de pessoas ou equipamentos debaixo de zonas de onde estejam a ocorrer trabalhos em altura, serão colocadas redes normalizadas para diminuir risco de queda de objectos.

### **4.4.2 Protecções Individuais**

Nas áreas processuais é obrigatório o uso do equipamento base de segurança, isto é, botas ou sapatos de segurança, fato de trabalho adequado, capacete, óculos de segurança e luvas de protecção.

Como regra geral, em todos os locais é obrigatório usar o equipamento de segurança adequado ao trabalho a executar, o que implica que para além do equipamento atrás referido ou em sua substituição, possa ser obrigatório o uso de equipamento específico em função da tarefa a desempenhar, das condições existentes ou características de uma área específica, tal como protecção das vias respiratórias, óculos de protecção integral, luvas, fatos especiais, etc. Esta indicação do Equipamento Protecção Individual (E.P.I.) específico será efectuada pela chefia hierárquica ou por indicação expressa na Autorização de Trabalho.

Relativamente a estes equipamentos de protecção individual, deverão ser tidas em conta as seguintes considerações:

- Todos os E.P.I.'s terão estipulado um período de vida útil, a partir do qual se procederá à sua substituição;
  - Durante este período de vida útil deverão manter-se em bom estado de conservação, excepção para os que, em condições de utilização normal se deteriorem. Quando por circunstâncias do trabalho, ou por má utilização, se danifiquem antes de expirado o tempo de vida previsto, terá de ser justificada a sua substituição;
  - Todo o E.P.I. que tenha perdido a sua capacidade de protecção devido a um incidente, será imediatamente substituído, sendo o seu tempo de vida útil contado a partir da data da sua reposição;
  - Os E.P.I.'s que por utilização normal apresentem maiores folgas ou tolerâncias que as previstas pelo fabricante, serão imediatamente substituídos;
  - A utilização de um E.P.I. nunca poderá constituir um perigo para o seu utilizador;
- Indicam-se os diferentes tipos de E.P.I. disponíveis, encontrando-se disponível em arquivo de contrato/obra, as respectivas fichas de homologação E.E.:

- Material anti-queda
- Protecção para a cabeça
- Protecção para olhos e cara
- Protecção para os ouvidos
- Protecção para as mãos
- Protecção para os pés
- Protecção das vias respiratórias
- Vestuário de alta visibilidade
- Vestuário água e frio
- Vestuário ignífogo e anti-estático
- Vestuário laboral
- Vestuário de soldador

Estes equipamentos serão mantidos em bom estado de conservação devendo-se proceder à sua substituição sempre que necessário de acordo com o anteriormente definido.

O T.S. será responsável por informar previamente os trabalhadores sobre a utilização correcta dos equipamentos, dos perigos para os quais são adequados, das actividades ou situações em que devem ser utilizados. Toda a entrega de equipamento de protecção individual, deverá realizar-se mediante a utilização do impresso normalizado para esse efeito, a folha de entrega de E.P.I.'s, segundo o Procedimento de Entrega, Uso e Controlo de E.P.I.'s normalizado pela E.E..

A utilização de equipamentos de protecção individual existe de forma a atenuar os riscos associados às tarefas que cada trabalhador desempenha na obra, na sua área de trabalho. A

E.D. verificará se a E.E. fornece todas as instruções de utilização necessárias ao correcto uso do equipamento, se controla o seu uso efectivo e garante a sua manutenção.

Ao trabalhador incumbirá aceitar o uso do equipamento, respeitar as instruções de utilização e apresentar todas as anomalias ou defeitos que detecte no equipamento. No acto de entrega dos E.P.I.'s, cada trabalhador deverá assinar a folha de registo da sua recepção, competindo à E.D. e à E.E., informar dos riscos que cada E.P.I. visa proteger. Nesse acto o trabalhador tomará conhecimento das suas obrigações assinando para o efeito uma declaração de entrega de E.P.I.'s.

A E.E. apresentará, para verificação à E.D., que apreciará o estudo e inventário dos riscos por funções, tarefas e locais de trabalho com vista à escolha dos E.P.I.'s adequados aos trabalhadores, sendo depois validado tecnicamente pelo C.S.O. e aprovado pelo D.O.. A E.E. será responsável por garantir a distribuição dos E.P.I.'s adequados por cada uma das funções e a sua manutenção a todos os trabalhadores presentes no estaleiro.

Em relação aos trabalhadores que utilizam compressores, martelos perfuradores automáticos recomenda-se que para além da protecção auditiva contra o ruído e de luvas contra vibrações, seja reduzido o seu tempo de exposição a estes agentes através de um sistema de turnos.

## **4.5 Acções Preventivas**

### **4.5.1 Reuniões de Segurança na Obra**

#### **4.5.1.1 Reuniões de Segurança de Obra**

As reuniões de segurança de obra são convocadas normalmente pela E.D., ou sempre que circunstâncias especiais assim o exijam. O D.O./C.S.O. podem convocar estas reuniões, sempre que acharem conveniente. Em todas as reuniões de segurança de obra são elaboradas as respectivas actas/registos pela E.D. ou pela E.E., as quais são assinadas por todos os intervenientes e depois arquivadas no sistema de gestão da prevenção de riscos laborais.

#### **4.5.1.2 Reunião de Acolhimento**

Esta reunião é dirigida pela E.D. e assistem o representante da E.D./D.O. da E.E. o seu R.H.S.E. e T.S.. Durante a reunião todos os requisitos de **segurança** e **saúde** terão que ser analisados e discutidos, para verificar se a E.E. possui o seu cabal conhecimento e os compreende na sua exacta medida. Do mesmo modo, a E.E. terá que providenciar uma descrição completa da sua organização, e declarar por escrito que tem conhecimento do conteúdo do P.S.S.O. e dos requisitos de segurança e saúde. Existirá uma acta elaborada pela E.D..

#### 4.5.1.3 Reuniões Diárias e Semanais de Segurança

##### **Reuniões Diárias**

Diariamente os Encarregados/Coordenadores/Chefias Intermédias da E.E., assistidos pelos T.S., efectuam uma reunião com os seus trabalhadores onde são abordados os seguintes temas:

- Advertência para os riscos das actividades que vão desenvolver;
- Medidas preventivas;
- EPI's;
- Outras situações relevantes.

##### **Reuniões Semanais**

Semanalmente o T.S. da E.E., com o apoio dos seus Encarregados e/ou Chefes de Equipa, organiza uma reunião de segurança com todos os seus trabalhadores. Esta reunião deve ocorrer à 2ª feira antes de se iniciarem os trabalhos, e deve ter uma duração aproximada de quinze minutos. Os temas da reunião devem ser referentes aos trabalhos a desenvolver ao longo da semana em curso, evidenciando as incidências detectadas na semana anterior e incluindo um tema de Segurança e Saúde. Será elaborado um registo pela E.E. das assistências e dos temas discutidos, anexando um folheto com o tema específico da semana.

#### 4.5.1.4 Reuniões Diárias dos Técnicos de Segurança da Entidade Directora e das Entidades Executantes

Os T.S. da E.E. e E.S. reúnem diariamente com o T.S. da E.D., que os informará sobre os acontecimentos relevantes do dia anterior e dá conhecimento dos trabalhos com riscos especiais, previstos para esse dia e propõe os temas de Segurança e Saúde para as Reuniões Semanais.

#### **4.5.2 Serviço de Técnico de Segurança e Saúde**

A E.E. integrará no seu quadro de pessoal um coordenador em matéria de higiene e segurança, com o pessoal de apoio necessário, cuja missão será a planificação da prevenção de riscos que possam surgir durante a execução dos trabalhos. Para além do atrás referido deverá assessorar o E.D. sobre as medidas a adoptar e coordenar todas as acções preventivas de carácter geral e específicas descritas neste plano de segurança, alargando-se a sua acção às empresas contratadas. Desta forma, investigará as causas dos incumprimentos das normas

e procedimentos de segurança e as causas dos incidentes e acidentes ocorridos, no sentido de corrigir as causas que estão na sua origem e evitar a sua repetição.

#### **4.5.3 Autorizações de Trabalho**

- Trabalhos no Interior da Refinaria de Sines:

O *Revamping* e outros trabalhos nas áreas processuais/operacionais da R.S. exigem o cumprimento obrigatório do Procedimento sobre A.T. em vigor e que é definido pela NPI-R-001 Autorizações de Trabalho.

- Trabalhos no Exterior da Refinaria de Sines:

As novas unidades processuais, que vão ser construídas de raiz, abarcam algumas actividades de construção e montagem que devido aos seus riscos terão que ser executadas de acordo com Procedimentos de Segurança e Medidas Preventivas. Não obstante a área onde se vão desenvolver os trabalhos, nas seguintes actividades será sempre obrigatório o preenchimento da AT:

- Entrada em espaços confinados;
- Escavações;
- Trabalhos em presença de energias perigosas;
- Radiações ionizantes;
- Actividades de pré-comissionamento;
- Testes e provas hidráulicas/pneumáticas;
- Outras AT's específicas podem ser requeridas de acordo com os Procedimentos de A.T.'s da E.D. que se encontram no Anexo-C PP - 01960 - C - 206 - att01 Autorização de Trabalho na Fase de Construção.

#### **4.5.4 Formação e Informação**

A todos os trabalhos a efectuar nas instalações do D.O./E.D. aplicam-se as normas vigentes. Assim, todos os trabalhadores que venham a prestar serviço em unidades controladas pelo D.O./E.D., receberão antes do seu ingresso, a informação e as instruções adequadas sobre os perigos das instalações, assim como, sobre as medidas de protecção, prevenção e procedimentos a seguir em caso de emergência.

Antes de se dar início aos trabalhos será ministrada uma acção de formação em [segurança](#) a todo o pessoal próprio e subcontratado, informando-os sobre os perigos específicos dos trabalhos que se vão realizar, assim como das medidas preventivas a cumprir, tanto individuais como colectivas:



- Normas de segurança do D.O.;
- Os perigos para a segurança e saúde dos trabalhadores no local de trabalho, tanto aqueles que afectem a empresa no seu conjunto, como a cada tipo de posto de trabalho ou função;
- As medidas e actividades de protecção e prevenção aplicáveis aos riscos específicos;
- As medidas de emergência (primeiros socorros, combate a incêndios e evacuação) a ser adoptadas, caso sejam necessárias;
- *Toolbox meeting* – diariamente o Técnico de Segurança ou Encarregado, antes de dar início aos trabalhos, fará uma abordagem com a duração mínima de 5 minutos sobre questões de segurança, comentando os acidentes e incidentes ocorridos no dia anterior, anomalias e infracções detectadas e as precauções a ter em conta na realização dos trabalhos que se vão efectuar;
- “Pense Antes de Agir” – exercício a ser efectuado pelos executantes de todos os trabalhos, juntamente com um responsável da área onde aquele vai ser executado (preferivelmente), que tem por objectivo analisar todas condições de trabalho e da envolvente, com vista a um desempenho seguro. Deverá ser efectuado no início, durante, no fim de cada trabalho e sempre que se verifiquem alterações no decurso do mesmo, tendo uma duração relativamente curta (10, 15 minutos);
- Mensalmente serão efectuadas acções de formação/informação em matéria de H.S. de forma a formar/sensibilizar os trabalhadores para estes assuntos e simultaneamente cumprir a legislação vigente.

#### **4.5.5 Manuseamento de Produtos Químicos**

É obrigatória a afixação em lugar bem visível, da Listagem de Matérias Perigosas (M.P.) e as fichas de dados de segurança (F.D.S.) das matérias perigosas que irão ser manuseados ou de possível contacto. É obrigação do R.H.S.E. da E.E. indicar aos colaboradores próprios e subcontratados as F.D.S. referentes aos produtos próprios.

Antes de se iniciar qualquer trabalho que envolva o manuseamento de produtos químicos devem ser inspeccionados os equipamentos e acessórios, e testados os chuveiros e lava-olhos e colocado o equipamento de protecção individual adequado, de acordo com a F.D.S.. Todos os trabalhadores envolvidos nestas actividades, terão que ter formação sobre as F.D.S. e respectivos procedimentos de segurança.

## **4.6 Organização para a Emergência**

### **4.6.1 Sistema de Emergência, Medidas de Socorro e Evacuação**

A E.D./D.O. é responsável por estabelecer o Sistema de Emergência, incluindo as medidas de prevenção, controlo e combate a incêndios, de socorro e evacuação de trabalhadores (P.S.S.O., 2010).

Para tal, a E.D. deverá fornecer e manter actualizado, o Plano de Emergência do Estaleiro de Construção, identificando os meios existentes e os recursos disponíveis, estabelecendo as suas funções e procedimentos de actuação em caso de emergência. A E.E. é responsável por gerir os meios de socorro e combate a incêndio das suas instalações, sob a supervisão da E.D.. Antes do início dos trabalhos, deverá ser entregue à E.E. o P.E.I. da E.D./D.O., que se encarregará de o redistribuir às suas E.S..

Todos os trabalhadores antes de entrarem no estaleiro do Projecto de Conversão da Refinaria de Sines, assistem a uma formação de acolhimento ao projecto, onde lhes é explicado o Plano e procedimentos de emergência. Para que o sistema de emergência seja eficaz, dever-se-á ter em consideração o seguinte:

- Prever informação passível de ser fixada em locais chave da obra e de ser distribuída ao pessoal, contendo a indicação dos contactos a serem feitos numa situação de emergência;
- Colocar material de primeiros socorros em todos os locais onde as condições de trabalho o exijam;
- Todos os incidentes são comunicados de imediato à E.D.;
- Prever as medidas para assegurar a evacuação dos trabalhadores acidentados ou acometidos de doença súbita, a fim de lhes ser prestada assistência médica;
- Prever a existência de meios de combate a incêndios, convenientemente localizados e sinalizados;
- Deve evitar-se trabalhadores isolados, sendo as equipas de trabalho constituídas no mínimo por dois trabalhadores;
- Estabelecer protocolos de colaboração com as unidades hospitalares, centros médicos, corporações de bombeiros e outros agentes de protecção civil, que permitam conhecer os procedimentos a adoptar nos casos de necessidade de evacuação urgente de sinistrados graves.

O Plano de Emergência do Estaleiro de Construção é constituído por:

#### **Caso A - Emergência declarada na Refinaria de Sines**

Este Plano de Emergência aplica-se quando a emergência ocorrer no interior da Refinaria. Neste caso, toda a organização de emergência se encontra definida no Plano de Emergência Interno da Refinaria de Sines.

### **Caso B - Emergência declarada no Estaleiro de Construção**

Este Plano de Emergência aplica-se sempre que ocorra uma situação de incidente/acidente ou de emergência no Estaleiro de Construção (instalações no exterior da Refinaria de Sines).

#### **4.6.2 Comunicações com os serviços de emergências.**

A E.E. irá providenciar uma organização para a emergência com uma lista de telefones de emergência a afixar no Estaleiro.

Nos edifícios e áreas processuais existem botoneiras de alarme com informação directa ao edifício de Controlo de Incêndios. A sua actuação implica o fornecimento imediato de informações complementares pelos outros meios de comunicação existentes, para esclarecimento da situação, rádio ou telefone.

Em todos os telefones das instalações deverá estar afixado o número de telefone de emergência 32333. É expressamente interdito a ligação para esta extensão sem ser para os fins a que está destinada. Em caso de urgência médica deverá contactar-se o Posto Médico 32223. Para mais detalhes consultar o P.E.I. entregue no início dos trabalhos pela E.D./D.O.

#### **4.6.3 Actuação em caso de Incêndio, Derrame ou Fuga**

O responsável pela instalação deverá de imediato, com os meios disponíveis na zona, tentar minimizar as consequências e alastramento da ocorrência e, se possível, delimitar e sinalizar a zona afectada. Qualquer tipo de foco de incêndio, derrame ou fuga deve ser imediatamente comunicado ao responsável da unidade/instalação onde se verifica a anomalia e à área de Prevenção e Segurança. Assim:

- Comunicar através dos números 32333 ou 32334, rádio ou pelas botoneiras de alarme;
  - Dirigir-se para os pontos de concentração definidos;
  - Informar a sua chefia directa e colaboradores próximos;
  - Colocar em segurança cargas suspensas;
  - Desligar/desconectar qualquer tipo de maquinaria/equipamentos de trabalho.
- Alertar a segurança da E.D./D.O. através do canal de rádio.

#### **4.7 Política sobre Álcool, Drogas e Fumo**

Não é permitido levar ou consumir no local de trabalho bebidas alcoólicas ou substâncias classificadas como drogas. Está proibida a entrada e consumo de bebidas alcoólicas ou drogas na Refinaria.

As pessoas de quem se suspeite que possam estar sob a influência destas substâncias terão de abandonar as instalações da Empresa. A E.E. reserva-se no direito de inspeccionar os objectos pessoais de qualquer trabalhador, na presença do seu responsável. É expressamente interdito fumar na Refinaria e áreas classificadas, excepto nos locais sinalizados para o efeito e onde existem dispositivos próprios para acendimento dos cigarros.

As infracções a estas regras são consideradas muito graves. As pessoas que se encontrem sob tratamento médico e utilizem medicamentos que possam afectar a sua capacidade de concentração, reflexos ou que produzam sonolência, deverão comunicar à sua chefia, se encontrarem numa das seguintes situações:

- Condutores de veículos
- Operadores de máquinas
- Trabalhos em altura
- Trabalhos em espaços confinados
- Operações de elevação

#### **Controlo de Alcoolemia**

No interior das instalações da Galp Energia todas as pessoas estranhas à empresa ficam sujeitas ao teste de alcoolemia. O controlo pode ser feito de uma forma aleatória, a pedido do próprio trabalhador ou a pedido do responsável da área quando o trabalhador indiciar comportamento anómalo.

Aos trabalhadores que apresentem um nível de alcoolemia igual ou superior a 0,5 g/l, não lhes será permitida a entrada ou permanência nas instalações, sendo deste modo suspensos da sua actividade. No retorno ao trabalho serão obrigatoriamente reavaliados. Para a execução de trabalhos com riscos especiais, espaços confinados, e manobramento de gruas, o nível de alcoolemia deverá ser de 0,0 g/l (zero).

#### **Controlo de Drogas**

No caso de comportamento do trabalhador indiciar que se encontra sob o efeito de drogas, o responsável da área ou outros responsáveis Galp Energia solicitarão a esse trabalhador que se

sujeite a testes de despiste de droga. Os testes de despiste de drogas ou álcool serão efectuados pelo Serviço de Medicina no Trabalho e/ou área de Prevenção e Segurança.

### **Consumo de Álcool e Drogas**

É proibido consumo, posse, ou estar sob o efeito de álcool e drogas, durante o período laboral. Antes de se iniciarem, e após interrupção dos trabalhos por mais de 1h ou para trabalhos em altura e/ou em espaços confinados, é efectuado um *controlo obrigatório* de consumo de álcool e drogas ao trabalhador. Este Projecto respeitará o Regulamento Interno de Prevenção e Controlo do Consumo de Álcool (Ordem de Serviço nº 23/2000) do D.O.. (Regulamento para o Projecto de Conversão da Refinaria de Sines em actualização). Periodicamente as E.D. realizam testes de controlo de consumo de álcool e drogas, no Estaleiro de Construção.



## 5 Conclusões

É no Médio Oriente e Ásia que se encontram as maiores reservas mundiais de petróleo e gás natural. Quando comparados os diferentes combustíveis fósseis, o gás natural é o que tem maior poder calorífico e também o que menos emissões de CO<sub>2</sub> produz. Com os piores registos ambientais encontra-se o carvão. Dentro da família dos carvões é o betuminoso o mais disponível na natureza.

Em Portugal, no ano de 2009, o principal sector consumidor de energia foi o dos transportes e a energia primária mais consumida foi o petróleo.

Os biocombustíveis têm uma variedade grande de matérias de onde podem ser produzidos, e os seus métodos de produção são também muito variados. O bioetanol e biodiesel têm características muito semelhantes às da gasolina e do biodiesel, respectivamente.

Para produção de bioetanol através do processo de fermentação dos açúcares é a cana-de-açúcar a mais utilizada nos países quentes. Nos países frios a cultura mais utilizada é a beterraba. Aquando da produção através do amido são o trigo e a cevada na Europa, e o trigo e o milho nos Estados Unidos as principais culturas utilizadas.

Na produção de bioetanol e biodiesel, o balanço energético, pode atingir valores elevados e quase sempre superiores ao do etanol e diesel produzido através dos combustíveis fósseis.

Durante o ciclo de vida do bioetanol, as emissões de gases com efeito de estufa podem ser 20% inferiores quando comparadas com os combustíveis fósseis. Apenas os C.O.V. aumentam quando adicionadas quantidades de bioetanol à gasolina, que diminuem quando aumentadas as relações bioetanol/gasolina.

Aquando da combustão do biodiesel as emissões de CO<sub>2</sub>, partículas, monóxido de carbono e de hidrocarbonetos diminuem. Aumenta apenas as emissões de óxidos de azoto.

O técnico de segurança deverá cumprir e fazer cumprir com o estipulado no P.S.S.O., bem como formar e informar os trabalhadores dos riscos associados às tarefas que desempenham, e conhecer os trabalhos a realizar. Ter uma atitude proactiva e preventiva em relação aos trabalhos que são realizados, e também certificar-se que os meios humanos e materiais são os adequados na execução das diferentes tarefas.

Deverá manter actualizada e disponível para consulta toda a documentação e registos provenientes da execução das suas tarefas. Sempre que necessário fazer uso das penalizações, para todos aqueles que repetidamente não cumpram com as regras de segurança estipuladas.

Deverá manter uma relação de cooperação com a Entidade Directora, Dono de obra e principalmente com as empresas subcontratadas.





## Bibliografia

Arnold K., Ramesohl S., Fischerdick M., Merten F. (2005) *Synopsis of German and European experience and state of the art of biofuels for transport*. – In: Rutz D., Janssen R. (2008) *Biofuel Technology Handbook*, WIP Renewable Energies (Ed.), Germany.

Araújo J., Filho J., (2010) Identificação de fontes poluidoras de metais pesados nos solos da bacia hidrográfica do rio Apodi-Mossoró/RN, na área urbana de Mossoró/RN. *Revista Verde (Mossoró – RN – Brasil)*, 5, 80-94 pp.

Autoridade para as Condições de Trabalho (2011) Informação disponibilizada pelo ACT no seu portal da “Internet” ([www.act.gov.pt](http://www.act.gov.pt)).

Badger P.C., (2002) Ethanol from cellulose: A general review. - Trends in new crops and new uses. *ASHS Press*, Alexandria, VA.

BP Statistical Review of World Energy 2010 (2011) Informação disponibilizada pela BP no seu portal da “Internet” ([www.bp.com](http://www.bp.com)).

Chang R., (1994) Química. McGraw-Hill, Edição Portuguesa, 5ª Edição. ISBN: 9729241686.

Criterion – Catalysts and Technologies (2005) *Hydrocracking Process Description and Criterion/Zeolyst Hydrocracking Catalyst Application*, Zeolyst International, 6 pp.

Decreto-Lei n.º 273/2003 de 29 de Outubro de 2003 que estabelece as Regras Gerais de Planeamento organização e coordenação para promover a segurança, higiene e saúde no trabalho em estaleiros da construção.

Decreto-Lei n.º 273/2003 de 29 de Outubro de 2003 que estabelece as prescrições mínimas de segurança e de saúde a aplicar aos estaleiros temporários ou móveis.

Direcção Geral de Energia e Geologia – Energia em Portugal (2011a) Informação disponibilizada pela DGEG no seu portal da “Internet” ([www.dgge.pt](http://www.dgge.pt)).

Direcção Geral de Energia e Geologia – Balanço energético (2011b) Informação disponibilizada pela DGEG no seu portal da “Internet” ([www.dgge.pt](http://www.dgge.pt)).

Directiva do Parlamento Europeu e do Conselho nº 2006/12/CE, de 5 de Abril de 2006, relativa aos resíduos.

Dreier T., Tzscheutschler P. (2001) *Ganzheitliche Systemanalyse für die Erzeugung und Anwendung von Biodiesel und Naturdiesel im Verkehrssektor*. – In: Rutz D., Janssen R. (2008) *Biofuel Technology Handbook*, WIP Renewable Energies (Ed.), Germany.

EPA - Six Common Air Pollutants (2012) Informação disponibilizada pela United States Environmental Protection Agency no seu portal da “Internet” ([www.epa.gov](http://www.epa.gov)).

EPA (2011) Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks 1990-2009. *U.S. Environmental Protection Agency*. United States of America.

Encarnação, A., (2008) *Geração de Biodiesel pelos Processos de Transesterificação e Hidroesterificação, Uma Avaliação Económica* – Tese de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro/Escola de Química.

European Biofuels – Bioethanol (2012) Informação disponibilizada pela European Biofuels no seu portal da “Internet” ([www.biofuelstp.eu](http://www.biofuelstp.eu)).

GALP Energia – Combustíveis Fósseis (2010) Informação disponibilizada pela GALP no seu portal da “Internet” ([www.galp.pt](http://www.galp.pt)).

GALP Energia – Informação/Press 2007 (2010) Informação disponibilizada pela GALP no seu portal da “Internet” ([www.galp.pt](http://www.galp.pt)).

Gallego A., Martins G., Gallo W., (2000) Emissões de NO<sub>x</sub> em Turbinas a Gás: Mecanismos de Formação e Algumas Tecnologias de Redução, *Revista de Ciência e Tecnologia*, 15, 13-22 pp.

Hinrichs, R., Kleinbach, M. (2006) *Energy: Its use and the Environment*. Thomson Brooks/Cole (Ed.), 4th Edition, Canada. ISBN: 0495010855.

IBRAM – Principais Poluentes Atmosféricos (2012) Informação disponibilizada pelo Instituto Brasília Ambiental no seu portal da “Internet” ([www.ibram.df.gov.br](http://www.ibram.df.gov.br)).

ICAC - NO<sub>x</sub> Controls Technologies (2012) Informação disponibilizada pelo Institute of Clean Air Companies no seu portal da “Internet” ([www.icac.com](http://www.icac.com)).

IEA - Key World Energy Statistics 2011 (2011) Informação disponibilizada pela International Energy Agency no seu portal da “Internet” ([www.iea.org](http://www.iea.org)).

IMTT – Manuais para Formação de Motoristas de Veículos Pesados (2012) Informação disponibilizada pelo Instituto da Mobilidade e dos Transportes Terrestres no seu portal da “Internet” ([www.imtt.pt](http://www.imtt.pt)).

Kaltner F.J., Azevedo G.F.D., Campos I.A., Mundim, A.O.F. (2005) *Liquid Biofuels for Transportation in Brazil, Potential and Implications for Sustainable Agriculture and Energy in the 21st century* - In: Rutz D., Janssen R. (2008) Biofuel Technology Handbook, WIP Renewable Energies (Ed.), Germany.

Macedo I.C., Leal M.R.L.V., Dasilva J.E.A.R. (2003) *Greenhouse Gas (GHG) Emissions in the Production and Use of Ethanol in Brazil: Present Situation (2002)*. – In: Rutz D., Janssen R. (2008) Biofuel Technology Handbook, WIP Renewable Energies (Ed.), Germany.

Mittelbach M., Remschmidt C. (2004) *Biodiesel, the Comprehensive Handbook*. - In: Rutz D., Janssen R. (2008) Biofuel Technology Handbook, WIP Renewable Energies (Ed.), Germany.

NaturalGas – Natural Gas and the Environment (2012) Informação disponibilizada pela NaturalGas no seu portal da “Internet” ([www.NaturalGas.org](http://www.NaturalGas.org)).

OECD/IEA (2004): *Biofuels for Transport – An International Perspective*. – In: Rutz D., Janssen R. (2008) Biofuel Technology Handbook, WIP Renewable Energies (Ed.), Germany.

Oilgae - Comprehensive Algae Fuels Report 2011 (2012) Informação disponibilizada pela Oilgae no seu portal da “Internet” ([www.oilgae.com](http://www.oilgae.com)).

OPEC Annual Statistical Bulletin 2010/2011 (2011) Informação disponibilizada pela OPEC no seu portal da “Internet” ([www.opec.gov](http://www.opec.gov)).

Paul N., Kemnitz D. (2006) *Biofuels – Plants, Raw Materials, Products*. – In: Rutz D., Janssen R. (2008) Biofuel Technology Handbook, WIP Renewable Energies (Ed.), Germany.

Pinto A. (2009) *Sistemas de Gestão da Segurança e Saúde no Trabalho – Guia para a sua implementação*. Edições Sílabo, 2ª Edição. ISBN: 9789726185208.

Pinto A., Guarieiro L., Rezende M., Ribeiro N., Lopes W., Pereira P., Andrade J. (2005) Biodiesel: An Overview, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 16 (6B), 1313-1330 pp.

Plano de Segurança e Saúde – Projecto de Conversão da Refinaria de Sines – Instalações Eléctricas e de instrumentação/ A.C.E CYMI/T.C.P.I., 2010.

Proclira - Clima e Ambiente (2012) Informação disponibilizada pelo Projecto Proclira no seu portal da “Internet” ([www.proclira.uevora.pt](http://www.proclira.uevora.pt)).

Ramage, J. (1997) *Guia da Energia, Um guia prático para os aspectos mais importantes da energia*. Monitor - Projectos e Edições, Edição Portuguesa. ISBN: 9729413541.

Rutz D., Janssen R. (2008) *Biofuel Technology Hanbook*, WIP Renewable Energie (Ed.), Germany.

Sheehan J., Camobreco V., Duffield J., Graboski M., Shapouri H. (1998) *An Overview of Biodiesel and Petroleum Diesel Life Cycles*. – In: Rutz D., Janssen R. (2008) *Biofuel Technology Hanbook*, WIP Renewable Energie (Ed.), Germany.

Signoretti, V. (2008) *Controlo das emissões de NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> e Metais Pesados quando se utilizam combustíveis alternativos e de alto teor de enxofre na indústria de cimento* – Tese de Doutorado. Universidade Federal de Itajubá/Instituto de Engenharia Mecânica.

Ulrich G. (1999) *The Fate and Transport of Ethanol-Blended Gasoline in the Environment*. – In: Rutz D., Janssen R. (2008) *Biofuel Technology Hanbook*, WIP Renewable Energie (Ed.), Germany.

Vessia Ø. (2005) *Biofuels from lignocellulosic material - In the Norwegian context 2010 – Technology, Potential and Costs*. - In: Rutz D., Janssen R. (2008) *Biofuel Technology Hanbook*, WIP Renewable Energie (Ed.), Germany.

WWI (Worldwatch Institute) (2006) *Biofuels for Transportation, Global Potential and Implications for Sustainable Agriculture and Energy in the 21st Century*. – In: Rutz D., Janssen R. (2008) *Biofuel Technology Hanbook*, WIP Renewable Energie (Ed.), Germany.

Zhang X., Peterson C.L., Reece D., Moller G., Haws R., (1998): *Biodegradability of Biodiesel in the Aquatic Environment*. - In: Rutz D., Janssen R. (2008) *Biofuel Technology Hanbook*, WIP Renewable Energie (Ed.), Germany.